Über die

Reaktionen der Methylengruppe im Fluoren

und über die

Reduktion von Äthylendoppelbindung mit Aluminiumamalgam.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

am 18. Februar 1902 vorgelegt von

Franz Wilh. Henle
aus München.

München.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Über die

Reaktionen der Methylengruppe im Fluoren

und über die

Reduktion von Äthylendoppelbindung mit Aluminiumamalgam.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

am 18. Februar 1902 vorgelegt von

Franz Wilh. Henle
aus München.

...CAD.
...BAT.
...BL.

München.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. J. Thiele, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer, für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548324_0113

Inhaltsangabe.

Seite

Litteratur betr. „Acidificierung einer Methylengruppe durch C = C . . 1

Theoretischer Teil.

I. Acidificierung des Methylens im Fluoren 14

Reaktionen der Methylengruppe.

(Litteratur.) Oxydation, Kaliumsalz 17
Kondensation mit Oxalester 19
Kondensation mit Aldehyden 19
Verhalten gegen Ketone etc. 25
Benzylierung nach Nef 25

Zusammenhang zwischen dem Grad der Reaktionsfähigkeit und dem Zustand der Doppelbindungen im Fluoren.

Die Partialvalenzen im Fluoren 28
Additionsfähigkeit des Fluorens 36
Vergleich mit verwandten Körpern 41

II. Weitere Reaktionen bezw. Eigenschaften von Fluorenderivaten, welche die Analogie von C = C mit C = O zu zeigen vermögen . . . 43

Der chromophore Charakter der Fulvenderivate 43
Tautomerie-Erscheinungen beim Fluorenoxalester 44
Reduzierbarkeit von Äthylenbindung durch Aluminiumamalgam . . . 46
Reduktion αβ-ungesättigter Ester mit AlHg 54
Auftreten pinakonartiger Nebenprodukte 55
Schiebung der aliphatischen Doppelbindung beim Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren 62
Zusammenfassung 69

Anhang.

Über Pikrate aromatischer Kohlenwasserstoffe 70
Über ein gemischtes Dicarbonsäure-Essigsäure-Anhydrid 75

Experimenteller Teil.

I. Kondensationsprodukte des Fluorens 79

Fluorenoxalester 79
Benzalfluoren 81
Pikrat 83
Bromid 84
Anisylidenfluoren 85
Furfuralfluoren 90
Cinnamylidenfluoren 91
Pikrat 94
Pikrat des αδ-Diphenylbutadiëns (zum Vergleich) 95
Dibromid 96
Tetrabromid 102
Vergebliche Kondensationsversuche 103
Dibenzylfluoren 106

Seite

II. **Reduktion mit Aluminiumamalgam** 108

Kohlenwasserstoffe

Benzylfluoren 109
Anisylfluoren 112
Furfurylfluoren 113
Reduktion von Cinnamylidenfluoren mit AlHg 113
Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren 117
Dibromid 119
Bimolekulares Monohydrocinnamylidenfluoren (Smp. 160/1°) ohne und mit Krystallösungsmittel 121
Isomeres Monohydrocinnamylidenfluoren (252°) 131
Δ_1- oder Δ_3-Dihydrocinnamylidenfluoren (Umlagerungsprodukt) . 132
Pikrat 135
Dibromid 136
Weitere Reduktionsversuche an verschiedenen Kohlenwasserstoffen . 137
Dibiphenylenäthylen 138

$\alpha\beta$-ungesättigte Ester.

Reduktion von Benzalmalonester mit AlHg 139
Reduktion von Cinnamylidenmalonester mit AlHg 140
Reduktion von Zimmtsäuremethylester mit AlHg 142
Dihydrozimmtsäuremethylester 145
$\beta\gamma$-Diphenyladipinsäuremethylester 146
$\beta\gamma$-Diphenyladipinsäure 147
$\beta\gamma$-Diphenyladipinsäure-Acetanhydrid 151
Isomerer Monohydrozimmtsäureester 154
Isomere Monohydrozimmtsäure 155
Vergleich mit den Truxillsäuren 156

Anhang.

Apparat zum Trocknen im Gasstrom bei beliebiger Temperatur . . . 157

Abkürzungen.

A. Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie.
A. ch. Annales de chimie et de physique.
Am. American Chemical Journal.
B. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl. Bulletin de la société chimique de Paris.
C. Chemisches Centralblatt.
C. r. Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Paris.
G. Gazzetta chimica italiana.
J. pr. Journal für praktische Chemie.
M. Monatshefte für Chemie. Wien.
Ph. Ch. Zeitschrift für physikalische Chemie.
Soc. Journ. of the chemical Society. London.

Smp. Schmelzpunkt.
Sdp. Siedepunkt.

Im Laufe der letzten Jahre hat sich die Erkenntnis Bahn gebrochen, dass auch die Gruppe C = C unter die sogenannten negativen organischen Radikale zu zählen ist, ebenso wie C = O oder C ≡ N, mit andern Worten, dass die Wasserstoffe einer Methylengruppe durch eine benachbarte Äthylen-Doppelbindung in ähnlicher, wenn auch viel schwächerer Weise beweglich gemacht werden, wie etwa im Malonester oder im Aceton durch Carboxäthyl und Carbonyl.

Victor Meyer lehrte im Jahre 1887 in seinen Abhandlungen „Über die negative Natur der Phenylgruppe“ [1]) und „Über die negative Natur organischer Radikale“,[2]) denen eine lange Reihe experimenteller Arbeiten folgte, den „acidificierenden“ Einfluss der Phenylgruppe kennen, indem es ihm gelang, Desoxybenzoin $C_6H_5 — CH_2 — CO \cdot C_6H_5$ und Benzylcyanid $C_6H_5 — CH_2 — CN$ u. s. w. mit NO_2H, und Diazobenzolchlorid in Reaktion zu bringen, und namentlich durch Jodalkyl (bezw. Benzylchlorid) und Natriumäthylat zu alkylieren. (Acetonitril $CH_3 — CN$ und Isobuttersäurenitril $(CH_3)_2 > CH — CN$ lassen sich im Gegensatz hiezu nach E. Knövenagel[3]) nicht benzylieren.) Wie Phenyl wirkt Phenylen, Diphenyl, Naphtyl, Thienyl, doch sind zwei solche Gruppen allein, ohne C = O oder C ≡ N nicht stark genug, eine benachbarte Methylen-Gruppe alkylierbar zu machen. — Victor Meyer befasst sich

[1]) B. 20/534 (1887).
[2]) B. 20/2944 (1887).
[3]) B. 21/3144 (1888).

aber nicht mit der Frage, was den von ihm erkannten negativen Charakter des Phenyls verursacht.

W. Ostwald stellte 1889 im Verlauf seiner Untersuchung: „Über die Affinitäts-Grösse organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben“ durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens fest, dass die ungesättigten organischen Säuren meistens (nicht immer) stärker sind, als die entsprechenden gesättigten, z. B. Maleïnsäure und Fumarsäure stärker als Bernsteinsäure.[1])

1889 bezw. 1892 spricht Baeyer anlässlich der Reduktion der Dihydro-p- und o-Phtalsäuren vom „negativen Charakter“ der Doppelbindung.[2])

Auf die von Victor Meyer und W. Ostwald gemachten Wahrnehmungen gestützt, zog Marckwald in seiner Arbeit „Über die Konstitution der Ringsysteme“[3]) (1894) den negativen Einfluss der Kohlenstoff-Doppelbindung zur Erklärung der geringen Basicität von Pyrrol, Diphenylamin, Dihydroacridin heran. Ein Jahr später übertrug er diese Vorstellung auf das dem Pyrrol in gewisser Hinsicht analoge Inden,[4]) dessen Methylen-Gruppe er dank dem „acidificierenden“ Einfluss der benachbarten C = C Doppelbindungen, wenn auch nicht mit JCH_3 und $NaOC_2H_5$ zu alkylieren, so doch mit Benzaldehyd zu kondensieren und mit Amylnitrit in eine Isonitrosoverbindung überzuführen vermochte. Später gelang[5]) ihm die Einführung von Alkyl und Benzyl in das Inden mit Hilfe des von Nef gefundenen Verfahrens (Erhitzen mit KOH im Einschlussrohr). Marckwald vergleicht die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in der Methylengruppe des Indens etwa mit der, welche die α-Wasserstoff-Atome der Säuren besitzen. Methylinden reagiert ähnlich, Hydrinden natürlich nicht.

---

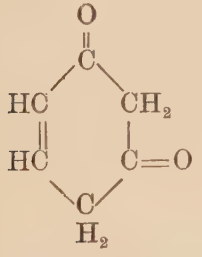
[1]) Ph. Ch. 3/274, 282, 383 (1899).
[2]) A. 251/267 (1889), A. 269/171 (1892).
[3]) A. 279/9 (1894).
[4]) B. 28/1501 (1895).
[5]) B. 33/1504 (1900).

Claisen erklärte das säure-artige Verhalten der Oxymethylen-Verbindungen durch die Annahme der Gleichwertigkeit[1]) der Kombinationen

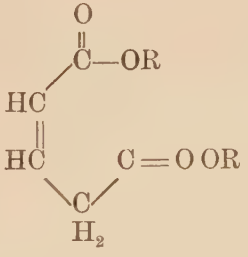
$$H \cdot O \cdot C = C \quad \text{und} \quad H \cdot O \cdot C = O.$$

Die Gruppe C = C übt auf ein mit ihr verbundenes C-Atom bezw. auf ein am letzteren anhaftendes Hydroxyl eine ähnliche, wenn auch nicht völlig so starke Wirkung aus, wie der vollwertig gebundene Sauerstoff.

Von ganz anderer Seite her betrat F. Henrich dasselbe Gebiet. Anknüpfend an die Arbeiten von Herzig und Zeisel,[2]) welche wider Erwarten gefunden hatten, dass im Resorcin nicht nur das „entocarbonyle", sondern auch das „exocarbonyle" Methylen alkylierbar ist, wies er nach, dass allgemein eine CH_2-Gruppe durch eine benachbarte Äthylen-Doppelbindung ähnlich beeinflusst wird, wie durch eine CO-Gruppe. Hiezu wählte er den Glutaconsäure-Ester,[3]) dessen Konstitution der des Resorcins in der tautomeren Keto-Form (sekundäre Form) völlig analog ist.



Resorcin (Keto-Form)



Glutaconsäure-Ester.

Auch Glutaconsäure-Ester zeigt die folgenden typischen Reaktionen: Bildung eines isolierbaren Na-Salzes, Umsetzung desselben mit Jodalkyl, Bildung eines Isonitroso-Körpers,[3])

---

[1]) A. 297/15 (1897).

[2]) M. 11/198 (1890).

[3]) Über die negative Natur ungesättigter organischer Radikale. B. 31/2103 (1898).

Kuppeln mit Diazobenzolchlorid, Kondensation mit Aldehyden,[1]) also die grösste Ähnlichkeit mit Acetessigester. — In der zweiten Veröffentlichung: „Ueber die negative Natur ungesättigter organischer Radikale", die auch einen kurzen historischen Rückblick enthält, stellt Henrich den Satz auf, dass das Charakteristische an den negativen Radikalen die mehrfache Bindung ist. „Die mehrfache Bindung der Atome kann aber als ein Ausdruck für einen relativ höheren Gehalt an Energie (vergl. Bildungs- resp. Verbrennungswärme sowie Molekularrefraktion) angesehen werden."[2]) In einer weiteren Abhandlung[3]) versucht Henrich die Reaktionsfähigkeit der durch benachbarte negative Gruppen „in rätselhafter Weise" aufgelockerten H-Atome dadurch zu erklären, dass er eine Anlagerung des einwirkenden Reagens an die negative — ungesättigte — Gruppe annimmt, und hierauf wieder Abspaltung unter Inanspruchnahme eines H-Atoms der Methylengruppe. Den primären Angriffspunkt bilden hinach also nicht jene Wasserstoffatome, sondern die negativen Gruppen, was durch Thieles Annahme von Partialvalenzen bei mehrfach gebundenen Atomgruppen sehr anschaulich gemacht werde.[4])

Gleichzeitig mit der zweiten Abhandlung Henrichs erschien Thieles grosse Arbeit „Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen",[5]) im Verlauf deren der Einfluss von Doppelbindungen auf benachbarte Wasserstoffatome[6]) erörtert wird (Abschnitt V). „Unter Wasserstoffatomen, welche einer Doppelbindung benachbart sind", versteht Thiele „Wasserstoffatome, die mit einem mehrwertigen Atome verbunden sind, das seinerseits an eins der Atome gebunden ist, welche die Doppelbindung bilden". „Eine derartige Gruppierung fällt also unter das

[1]) B. 32/668 (1899).
[2]) B. 32/673 (1899).
[3]) B. 33/1453 (1900).
[4]) Vgl. übrigens auch F. Henrich „Über die negative Natur ungesättigter Radikale". Habilitationsschrift. Erlangen 1900.
[5]) A. 306/87 (1899).
[6]) Dortselbst S. 114.

Schema H — R — R = R, wobei die Atome R unter einander gleich oder ungleich sein können. Die Erfahrung zeigt nun, dass solche Wasserstoffatome allgemein an Beweglichkeit gewonnen haben.“

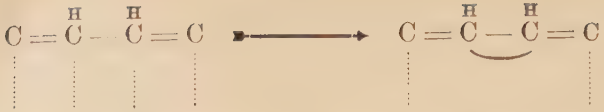
Wasserstoffhaltige Radikale (z. B. Hydroxyl), welche Neigung haben, ihren Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, erhalten in Kombinationen wie O = C — OH, C = C — OH (Phenole) N = NOH deutlich sauren Charakter. Wo die Wasserstoffatome nicht direkt durch Metalle ersetzbar werden, werden sie durch den Einfluss der Doppelbindung wenigstens sonst sehr reaktionsfähig. (α-Wasserstoffatome von Ketonen u. s. w.) „Die Reaktionsfähigkeit, welche ursprünglich der Doppelbindung zukam, ist gewissermassen auf die benachbarten Wasserstoffe übertragen.“ Ausdrücklich erinnert Thiele an den lange übersehenen Einfluss der Äthylenbindung. Henrichs Beobachtung am Glutaconsäureäther betrachtet er als typisch für alle αβ-ungesättigten Säuren (wenn sie auch bei Monocarbonsäuren nicht in gleichem Grade zutreffen wird). Als ein zweites Beispiel führt er an, dass Phenylisocrotonsäure $C_6H_5 — CH = CH — CH_2 — COOH$ ausserordentlich viel leichter die Perkin'sche Reaktion eingeht, als Essigsäure. (Ähnlich Phenylessigsäure.)

Hat eine Doppelbindung auf beiden Seiten Wasserstoffatome in Nachbarstellung, so erstreckt sich die auflockernde Wirkung vorwiegend auf dasjenige, welches seiner Natur nach an sich das beweglichere ist. Andrerseits verliert eine Doppelbindung, die einen Einfluss auf benachbarte Wasserstoffatome ausübt, selbst umsomehr an Reaktionsfähigkeit, je stärker ihr Einfluss ist.

Die von Thiele entwickelte Theorie der Partialvalenzen gibt ihm nun auch die Möglichkeit, eine Erklärung für die erfahrungsgemässe Auflockerung der benachbarten Wasserstoffatome zu versuchen.[1])

Wie die Partialvalenzen einer Doppelbindung im stande sind, sich mit Partialvalenzen einer benachbarten Doppelbindung abzusättigen, z. B.:

[1]) A. 306/117 (1899).



„könnte man sich hier vielleicht vorstellen, dass z. B. in den Complexen

die Partialvalenz des Kohlenstoffes auch einen Anteil der Affinitätskraft des Hydroxylsauerstoffes resp. Methankohlenstoffs beansprucht, so dass für das Wasserstoffatom nur ein geringerer Betrag zurückbliebe, was eben seine grössere Beweglichkeit verursacht.“

Thieles bahnbrechende Arbeit über „Ketonreaktionen beim Cyclopentadiën“ [1]) wird später ausführlicher zu betrachten sein.

Hier dagegen muss Knövenagels Versuch erwähnt werden, Thieles Theorie der Doppelbindung räumlich zu deuten,[2]) da hiebei auch die vorliegende Frage berührt wird.

Auch wenn man — mit Thiele[3]) — die in jener hochinteressanten Studie gemachte Voraussetzung über die Schwingungen der Kohlenstofftetraeder für schwer annehmbar erklärt, so muss man doch anerkennen, dass, falls man sich über diese Bedenken hinwegsetzt, ein grosser Teil der einschlägigen Erscheinungen recht anschaulich dargestellt wird, und zwar im Einklang mit der Theorie der Partialvalenzen (nach Knövenagel „Residualaffinitäten“). An dieser Stelle kann natürlich nur eine ganz kurze Andeutung gegeben werden:

Die (sphärischen) Tedraeder vollführen nach Knövenagel weite Schwingungen um Gleichgewichtslagen (Flächenberührung für die einfache, Kantenberührung für die doppelte, Spitzenberührung für die dreifache Bindung).[4])

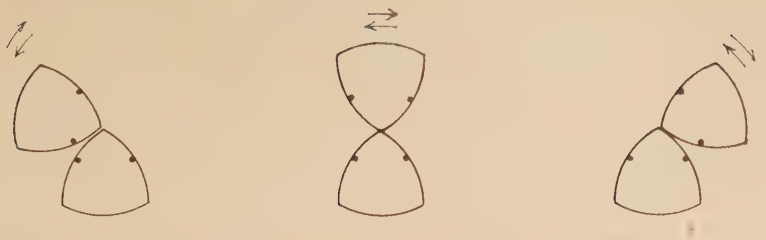
---

[1]) B. 33/666 (1900).

[2]) „Thieles Theorie der Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie“, A. 311/194 (1900).

[3]) A. 311/241 (1900).

[4]) Entsprechend den Vorstellungen Wunderlichs.



Es existiert also keine scharfe Grenze zwischen einfacher und doppelter Bindung. In den Umkehr-Momenten nähert sich der Zustand der Doppelbindung dem der einfachen Bindung (umsomehr, je näher der Berührungspunkt der convex gedachten Oberflächen von der Spitze zum Flächenmittelpunkt hingerückt wird). In demselben Masse entfernen sich aber jeweils auf der andern Seite die Flächenmittelpunkte von einander, deren Normalen die Richtungen der (4) Valenz-Maxima darstellen. So werden abwechselnd und vorübergehend gewissermassen Anteile der Valenzen frei[1]) — ein Bild für Thieles Partialvalenzen.

Diese intermittierend verfügbaren Komponenten der chemischen Anziehungskraft wirken nun auf die entsprechenden Kräfte bei anderen, z. B. Brom- oder Wasserstoff-Atomen, und veranlassen so deren Anlagerung. Ebenso gut müssen sie aber jene in ihren Bereich kommenden Atome anziehen, welche sich schon im Molekül befinden, nur dass diese letzteren infolge der sie fesselnden Bindung dem Zuge nicht frei folgen können. Aber immerhin wird die Kraft der ursprünglichen Bindung durch jene Gegenkraft geschwächt, das (Wasserstoff-)Atom auflockert.

Bei weitem die günstigste Lage für solche Beeinflussung besitzen aber diejenigen Wasserstoffatome, welche (nicht etwa an eines der Äthylen-C-Atome, sondern) an ein der Doppel-

---

[1]) Was nach Knövenagel aber scharf von den Vorstellungen der alten, widerlegten Lückentheorie zu unterscheiden ist, bei der dauernd freie Valenzen angenommen wurden.

bindung benachbartes C-Atom gebunden sind, wie die Anschauung räumlicher Modelle leicht ergibt.

So erklärt sich nach Knövenagel die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im Glutaconester und im Acetessigester.[1])

Bemerkenswert ist, dass die drei letzgenannten Forscher beim Studium der Äthylendoppelbindung, und ihrer acidificierenden Wirkung eine Reihe von Thatsachen auffanden und Erklärungen geben konnten, welche umgekehrt neues Licht auf die schon früher bekannten entsprechenden Erscheinungen bei Doppelbindung zwischen anderen Elementen zu werfen vermochten.

Eine ganz kurze übersichtliche Zusammenfassung der derzeitigen Kenntnisse über den acidificierenden Einfluss der Doppelbindung gibt D. Vorländer[2]) (Konstitutionsformeln der Säuren) durch den Hinweis auf das — allerdings schon früher gebrauchte — Schema $\overset{1}{H} \cdot \overset{2}{E} \cdot \overset{3}{E} : \overset{4}{E}$, das der Konstitution aller Körper mit beweglichem Wasserstoffatom zu Grunde liegt, wobei die Natur der Elemente nur den Grad jener Beweglichkeit bestimmt.

Durchaus nicht in Widerspruch mit den bisher citierten Autoren steht Hantzsch,[3]) wenn er Körper vom Typus des Phenylnitromethans $C_6H_5 — CH_2 — NO_2$ als „Pseudosäuren“ bezeichnet, als wahre Säuren aber nur die tautomeren Formen mit Hydroxylgruppe gelten lässt: $C_6H_5 — CH = NO_2H$.

Denn zum Begriff der Säure gehört die Fähigkeit, elektrolytisch dissociierbar zu sein. Soweit geht der auflockernde Einfluss einer Doppelbindung nur, wenn das H an O gebunden ist. Dass aber trotzdem eine gewisse Beweglichkeit — wenn auch anderer Art — dem an C etc. sitzenden H durch negative Radikale verliehen wird, ist durch den Ausdruck „Pseudosäure“ ja eigentlich angedeutet. Die Beweglichkeit äussert sich bei

---

[1]) A. 311/220 (1900).
[2]) B. 34/1632 (1901).
[3]) B. 32/575 (1899), 34/226 (1901).

genügender Stärke der negativen Gruppen nach Henrich[1]) eben darin, dass relativ leicht tautomere Formen gebildet werden können. (Keto- und Enol-Form etc.)

Der Ausdruck „acidificierend" soll natürlich nicht sagen, dass die Verbindung selbst eine eigentliche Säure wird, sondern nur, dass die Beweglichkeit eine vergleichsweise höhere ist.

Man kann es als einen Beleg für die Notwendigkeit und die allgemeine Anerkennung der hier wiedergegebenen Ansichten, wenigstens ihres Kernes, betrachten, dass ganz unabhängig E. Erlenmeyer jun. in einer zwar erst 1900 allgemeiner zugänglich gewordenen, in ihren Grundzügen aber schon 1891 — als Habilitationsschrift — vollendeten vergleichenden Untersuchung „Über die Analogie von O, N und C in analoger Bindung"[2]) von denselben Grundlagen ausgehend, zu entsprechenden Ergebnissen kam. Auch Erlenmeyer spricht klar die Erkenntnis aus, dass doppelt gebundener Kohlenstoff in analoger Weise auf die Funktion der Gruppen OH, NH_2 und NH, sowie CH_2 einwirkt, wie der doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff. Gleichzeitig hält er für bestätigt, dass Kondensationsfähigkeit und Metallvertretbarkeit aus denselben Ursachen entspringen müssen. Die Gruppe

$$\begin{array}{l} C=C \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C=C \end{array}$$

muss eine stark beeinflusste Methylengruppe besitzen. Im Diphenylmethan

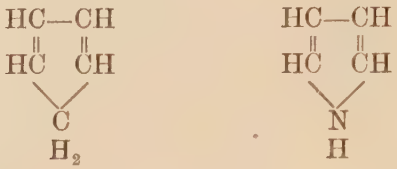
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

ist freilich die Funktion der CH_2-Gruppe noch nicht soweit modificiert, dass dieselbe Metall aufnehmen oder kondensieren

---

[1]) B. 32/671 (1899).
[2]) J. pr. 62/145 (1900).

könnte, wie auch das Diphenylamin $C_6H_5 — NH — C_6H_5$ noch eine schwache Base ist; doch erwartet Erlenmeyer, dass diese Beeinflussung sich bei dem — damals noch unbekannten — dem Pyrrol entsprechenden Kohlenwasserstoff (Cyclopendadiën) erkennen lassen müsste.



Die in der Zwischenzeit erschienenen Arbeiten anderer Autoren, die Erlenmeyer am Schlusse seiner Publikation zusammenstellt, haben die Richtigkeit seiner Anschauungen bestätigt.

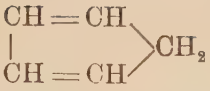
Thiele hat, wie schon kurz gestreift, das 1896 von Krämer und Spilker[1]) dargestellte Cyclopentadiën,[2]) weiterhin dann auch das Inden[3]) u. a., in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen, und die Negativität der Äthylendoppelbindung, ihre Eigenschaft, benachbarten Methylenwasserstoffatomen Reaktionsfähigkeit zu verleihen, hiemit durch neue gewichtige Momente sicher gestellt.

„Wenn nun die Ansicht richtig ist, dass der Einfluss einer Carbonylgruppe auf α-Wasserstoffatome im wesentlichen davon abhängt, dass C = O eben eine Doppelbindung ist, so muss eine ähnliche Beweglichkeit von Wasserstoffatomen, wie sie bei O = C — CH beobachtet ist, auch bei C = C — CH nachweisbar sein. Eine einzige Äthylenbindung scheint allerdings einen ziemlich geringen Einfluss auszuüben, aber bei der Atomgruppierung $C = C — CH_2 — C = C$ ist bereits eine Beweglichkeit der Methylenwasserstoffatome vorhanden, welche die in den Ketonen mindestens erreicht.“ [2])

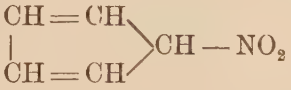
---

[1]) B. 29/552 (1896).
[2]) B. 33/666 (1900).
[3]) B. 33/851 (1900).

Cyclopentadiën

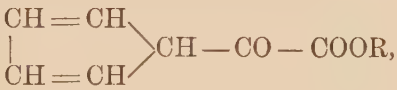


bildet mit Äthylnitrit und Natriumäthylat das Na-Salz eines i-Nitrosocyclopentadiëns, mit Äthylnitrat entsprechend ein Nitrocyclopentadiën

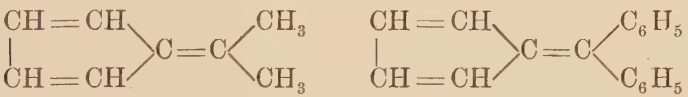


(während Aceton für letztere Reaktion nicht befähigt ist, wohl aber Dibenzylketon u. a.)

Mit Oxalester kondensiert sich Cyclopentadiën zu Cyclopentadiënoxalester

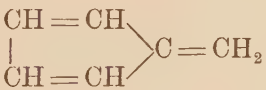


mit Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluss von Ätzkali oder Äthylat, zu entsprechenden, leidlich beständigen, intensiv orange bis rot gefärbten Körpern wie



u. s. w.

Den allen diesen gefärbten Verbindungen zu Grunde liegenden Typus



bezeichnet Thiele als „Fulven“, jene Kondensationsprodukte dementsprechend als Dimethylfulven, (Methylphenyl-, Diphenyl-) Phenylfulven etc.

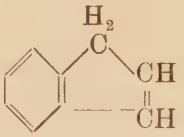
Das Fulven selbst scheint durch Kondensation mit Formaldehyd zu entstehen. Der Fulvenring hat chromophoren Charakter.)[1])

[1]) B. 33/668 (1900).

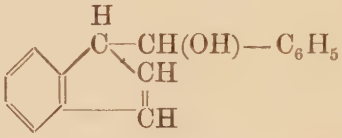
Endlich kuppelt das Cyclopentadiën mit Diazobenzolchlorid und bildet in Benzollösung mit metallischem Kalium Cyclopentadiënkalium.[1])

Kurz, die Wasserstoffe der Methylengruppe des Cyclopentadiëns zeigen eine Beweglichkeit, welche der bei Ketonen nicht nachsteht.

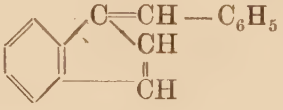
Ähnlich sind die Verhältnisse beim Inden, dem „Benzocyclopentadiën“



die schon Marckwald,[2]) studiert hatte. Nur ist, wie Thiele nachwies,[3]) Marckwalds Kondensationsprodukt nicht wie letzterer glaubte, Oxybenzylinden



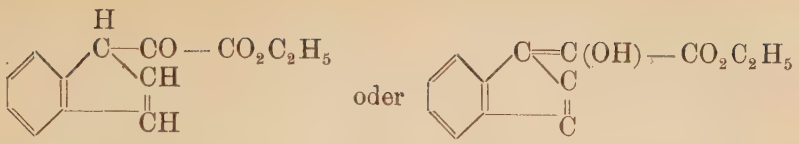
sondern ein Oxybenzylbenzyliden-Inden, dessen Konstitution von Thiele und Bühner[4]) näher erforscht wurde. Andererseits gelang es Thiele (durch Abänderung der Kondensationsbedingungen) in grösserer Menge auch das von Marckwald nicht dargestellte Benzylideninden



und den Indenoxalester[5]) darzustellen,

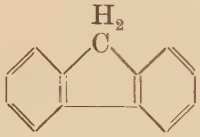
---

[1]) B. 34/68 (1901).
[2]) B. 28/1501 (1895).
[3]) B. 33/3395 (1900).
[4]) Vergl. Dissert. Bühner 1902.
[5]) B. 33/851 (1900).



endlich das Inden auch mit Formaldehyd und Zimmtaldehyd in Reaktion zu bringen.

Das Fluoren



zeigte als Dibenzocyclopentadiën nach Thieles vorläufigen Versuchen[1]) ähnliche Reaktionen wie Cyclopentadiën und Inden. Seine genauere Untersuchung in dieser Hinsicht bildet den Inhalt vorliegender Arbeit.

Dass es auch hier gelang, mit Oxalsäurediäthylester und Benzaldehyd unter dem Einfluss von Natriumäthylat Kondensationsprodukte zu erhalten, wurde schon in einer kurzen Notiz veröffentlicht,[2]) nachdem W. Wislicenus[3]) mit einer Publikation ähnlichen Inhalts zuvorgekommen.

Wislicenus hat, ausgehend von den gleichen Gesichtspunkten der Reaktionsfähigkeit einer Methylengruppe zwischen zwei Äthylendoppelbindungen, (den Indenoxalester und) den Fluorenoxalester, sowie einige Derivate desselben dargestellt.

Um Kollisionen auf dem Arbeitsgebiet zu vermeiden, wurde vereinbart,[4]) dass die weitere Untersuchung der Kondensation des Fluorens mit Estern Herrn Prof. W. Wislicenus, mit Aldehyden und Ketonen Herrn Prof. J. Thiele, resp. dessen Mitarbeiter, überlassen sein solle.

Was die übrigen Kohlenwasserstoffe betrifft, deren Untersuchung in dieser Hinsicht von Thiele angekündigt wurde, so

---

[1]) B. 33/668 (1900).
[2]) B. 33/852 (1900).
[3]) B. 33/771 (1900).
[4]) B. 33/862 (1900).

liegt bis jetzt nur eine Veröffentlichung vor, nämlich, dass das Piperylen nicht, wie man bisher vermutete, Divinylmethan, $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$, sondern Methylbutadiën $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ ist, was von Thiele einwandsfrei bewiesen wurde.[1]) Es kann also die erwarteten Reaktionen nicht zeigen.

Theoretischer Teil.

Die Konstitution des Fluorens als o-Diphenylenmethan ist durch eine ganze Reihe von Untersuchungen[2]) längst über allen Zweifel erhaben.

Wie Benzol Naphtalin Anthracen bilden also

auch Cyclopentadiën Inden Fluoren

eine gewisse Art homologer Reihe, und es ist zu erwarten, dass die Methylengruppe im Fluoren ähnliche Reaktionen geben wird, wie im Cyclopentadiën, als dessen Dibenzo-Derivat das Fluoren erscheint. Aber abgesehen von den Unterschieden, welche das höhere Molekulargewicht und die Substitution durch Kohlenstoffketten an sich schon hervorbringen, liegt eine

[1]) A. 319/226 (1901). Dortselbst auch die Erörterung über Konstitution des Tropilidens und sein Verhalten. S. 229.

[2]) Fittig, B. 6/187 (1873), B. 7/1625 (1874). Fittig u. Ostermayer, A. 166/373 (1873). Graebe, A. 174/194 (1874). Barbier, A. ch. (5) 7/499 (1876). Baeyer u. Friedländer, B. 10/125, 534 (1877). Fittig u. Schmitz, A. 193/117, 141 (1878). Anschütz u. Japp, B. 11/212 (1878). Adam, A. ch. (6) 15/253 (1888). Graebe u. Rateanu, A. 279/258 (1894). O. Fischer u. Schmidt, B. 27/2787 (1894). Staedel, B. 28/113 (1895).

wesentliche Differenz darin, dass im Cyclopentadiën die beiden Doppelbindungen aliphatische, im Fluoren aromatische sind.

Es ergab sich also im Anschluss an Thieles Bearbeitung des Cyclopentadiëns und Indens zunächst die Aufgabe, zu untersuchen, welchen Einfluss die C = C-Doppelbindungen im Fluoren auf die Reaktionsfähigkeit seiner Methylengruppe haben. Im Verlauf der Arbeit fand sich aber, dass dieselben ihre „negative" Wirkung nicht nur durch die Beeinflussung der CH_2-Gruppe, sondern — bei Derivaten — auch noch in anderer Weise bethätigen. Die Reaktionen, welche durch sie ausserdem verursacht werden, können in ähnlicher Weise wie die meistens hiezu benützte „Acidificierung benachbarter H-Atome" zur Illustration der qualitativen Gleichwertigkeit von C = C mit C = O (und anderen) Doppelbindungen dienen. Diese Ergebnisse bilden den zweiten Teil der Dissertation. Anhangsweise werden einige nebensächliche Beobachtungen erwähnt werden.

I.

Reaktionen der Methylengruppe im Fluoren.

Die wichtigsten Reaktionen, woran wir die Beweglichkeit der Wasserstoffatome einer Methylengruppe erkennen und den Grad derselben vergleichsweise abschätzen können, sind, wie durch zahllose Untersuchungen bewiesen, etwa die folgenden[1]):

1. Kondensation in alkalischer oder saurer Lösung mit:
   Carbonsäure-Estern,
   Aldehyden,
   Ketonen.
2. Bildung von Isonitroso-Derivaten mit salpetriger Säure oder Amylnitrit.
   Nitrierung mit Äthylnitrat.[2])

---

[1]) Vgl. die Zusammenstellung der Reaktionen für die verschiedenen Grade der durch negative Substituenten hervorgerufenen Beweglichkeit von H-Atomen. Henrich, B. 32/671 (1899).

[2]) Thiele, B. 33/667 (1900). W. Wislicenus, B. 33/773 (1900).

Kuppeln mit Diazobenzolchlorid.
Alkylierung im Einschlussrohr nach Nef.[1])

3. Alkylierung durch Halogenalkyl und Na-Äthylat oder Na.
4. Austauschbarkeit gegen Metalle, wobei es aber ein wesentlicher Unterschied ist, ob die Salzbildung nur durch metallisches K oder auch schon in alkoholischer oder wässriger Lösung erfolgt.
5. Fähigkeit, durch Wanderung des beweglichen Wasserstoffs (u. d. Doppelbindung) in tautomeren Formen zu reagieren, oder gar existenzfähige, desmotrope Formen zu bilden.[2])
6. Hiezu kommt noch — eigentlich an den Anfang zu zu setzen — die Substituierbarkeit durch Halogen (und event. Oxydierbarkeit durch Sauerstoff,) von der natürlich das jeweils am lockersten mit dem Kohlenstoff verbundene Wasserstoffatom zuerst betroffen wird.[3]) So werden in Carbonsäuren — nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode — nur α-Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt (eines pro Carboxyl);[4]) in der Gruppierung CO — CH_2 — CO tritt aber sehr leicht zweimal Halogensubstitution ein (Malonester, Acetessigester).

Zur Erleichterung der Halogensubstitution genügt schon eine ganz geringe Auflockerung, verglichen mit $CH_2\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$. Deshalb ist diese Reaktion sehr allgemein und im ganzen wenig charakteristisch.

Ohne dass man eine scharfe Grenze ziehen kann, darf man doch sagen, dass den α-Wasserstoffatomen ausser Reaktion 6. zukommt:

a) in Carbonsäuren (resp. deren Estern) im allgemeinen nur die Reaktion 1.,

---

[1]) A. 310/316 (1900).
[2]) Henrich, B. 32/672 (1899).
[3]) Vgl. Henrich, Habilit.-Schr. Erlangen 1900. S. 21.
[4]) K. Auwers u. R. Bernardi. B. 24/2215 (1891).

b) in Aldehyden und Ketonen etwa 1. und 2.,

c) in $—NO_2$, —CN, etc. substit., oder mehrfach negativ substituierten Verbindungen (Acetessigester) 1. bis 5.

Die beiden Doppelbindungen im Cyclopentadiën verursachen eine Auflockerung der Methylenwasserstoffatome, die zu den Reaktionen unter 6., 1., 2., 4. befähigt, also die der α-Wasserstoffe in Ketonen erreicht oder übertrifft. (Siehe S. 11.)

Das Fluoren war schon einmal Gegenstand diesbezüglicher Untersuchung — im Verlauf der Viktor Meyer'schen Arbeiten über die negative Wirkung des Phenyls (siehe S. 1) —, aber, weil damals gleich zu hohe Anforderungen an seine Reaktionsfähigkeit gestellt wurden, ohne positives Ergebnis. Mit Benzylchlorid und Na-Äthylat lässt es sich, wie E. Knövenagel[1]) feststellte, ebensowenig benzylieren wie Di- und Triphenylmethan.

Die übrigen Reaktionen der Methylengruppe des Fluorens, welche bei Inangriffnahme dieser Arbeit bekannt waren, liessen sich für die vorliegenden Fragen vorerst nicht recht verwerten.

Es sind dies vor allem die Oxydation des Fluorens zu Fluorenketon durch Chromsäure (siehe S. 14 Anm. 2); die Oxydation zu Dibiphenylenäthan[2]) und Dibiphenylenäthen[2])[3]) durch PbO, S, Br, beim Erhitzen, und die Entstehung von Dibiphenylenäthan beim Schmelzen von Fluoren mit Fluorenon und Na-Acetat.[4])

Mit Benzophenon — statt Fluorenon — reagiert das Fluoren unter diesen Bedingungen nicht, wohl aber tritt Kondensation ein,[5]) wenn man Benzophenonchlorid mit Fluoren

---

[1]) B. 21/1347 (1888).

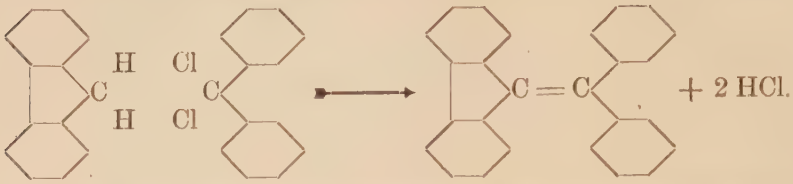
[2]) Als erstes Oxydationsprodukt tritt Dibiphenylenäthan auf, dann erst = Äthylen. — Graebe u. Stindt, A. 291/6 (1896).

[3]) De la Harpe u. Dorp, B. 8/1049 (1875). Graebe, B. 25/3146 (1896). Graebe u. v. Mantz, A. 290/240 (1896).

[4]) Graebe u. Stindt, A. 291/7 (1896).

[5]) v. Kaufmann, B. 29/73 (1896).

erhitzt. Es entsteht das schon auf anderem Wege[1]) erhaltene Diphenyl-Diphenylen-Äthen.



Halogen-Substitutions-Derivate mit Halogen ausschliesslich am Methylenkohlenstoffatom wurden nicht erhalten, trotz ausdrücklich darauf gerichteter Bemühungen;[2]) es entstehen zunächst immer in den Benzolkernen substituierte Derivate, oder es tritt Oxydation zu Dibiphenylenäthylen ein. — Auf dieses Verhalten wird später noch zurückgekommen. (Siehe S. 41.)

Eine Kaliumverbindung des Fluorens hat — angeregt durch die Arbeiten von Thiele und Wislicenus — R. Weissgerber[3]) dargestellt, und zwar merkwürdigerweise durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Fluoren und KOH bei 270—290° unter Rühren. Unter lebhafter Wasserdampfabspaltung tritt Salzbildung ein. Durch Wasser wird die Kaliumverbindung[4]) in KOH und reines Fluoren zerlegt. Inden hat bisher keine Kaliumverbindung geliefert.

Dagegen wurde Cyclopentadiënkalium[5]) von Thiele erhalten. Auch von Triphenylmethan ist eine Kaliumverbindung[6]) dargestellt. Aber in den letztgenannten Fällen wurde bis jetzt nur metallisches Kalium angewendet. Die Reaktion mit KOH beim Fluoren ist ein schlagender Beweis für seine Acidität. Ermöglicht wird dieselbe durch die bedeutende Beständigkeit des Fluorens, welche sehr hohe Temperaturen und gewaltsame Reaktionen gestattet, während es für den weniger starken Eingriff,

---

[1]) Klinger u. Lonnes, B. 29/738 (1896).

[2]) Graebe u. Mantz, A. 290/239 (1896).

[3]) B. 34/1659 (1901).

[4]) Die von Weissgerber erwähnte Umsetzung mit Benzylchlorid wird S. 27 ff. erörtert.

[5]) B. 34/68 (1901).

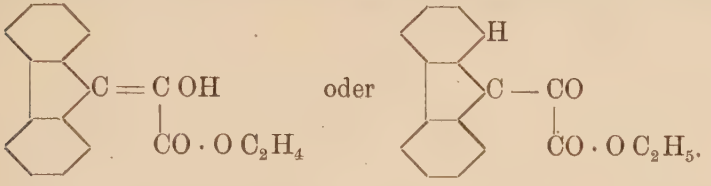
[6]) Henriot u. St. Pierre, C. r. 108/1119 (1889).

bei der Alkylierung mit Halogenalkyl etc. und Na-Äthylat in Lösung, bei mässiger Wärme, nicht reaktionsfähig genug ist.

So verbleiben denn noch die unter 1 und 2 genannten Reaktionen zu untersuchen.

Kondensation von Fluoren mit Carbonsäure-Estern.

In kochender absolut alkoholischer Lösung kondensiert sich Fluoren mit Oxalsäure-Diäthylester unter dem Einfluss von Na-Äthylat zu Fluorenoxalester,[1]) welcher ausgeprägte Tautomerie-



Erscheinungen zeigt. Vgl. S. 44 u. S. 79. Es ist nicht zu bezweifeln, dass die Reaktion entsprechend auch mit andern Estern verläuft. Gerade diese Körperklasse ist wegen ihrer vergleichsweise grossen Reaktionsfähigkeit und Beständigkeit zur Kondensation unter den für das Fluoren nötigen Bedingungen besonders geeignet. Leider musste, wie eingangs erwähnt, nach der mit W. Wislicenus getroffenen Vereinbarung dieses Gebiet verlassen werden. Wislicenus hat den Fluorenoxalester kurze Zeit vorher aus Benzollösung erhalten.[2])

Kondensation mit Aldehyden.

Mit Aldehyden kondensiert sich Fluoren — wenn überhaupt — je nach ihrer Natur mit sehr verschiedener Leichtigkeit. Als Lösungsmittel schien käuflicher absoluter Alkohol stets sehr geeignet, als Kondensationsmittel ist nur Na-Äthylat brauchbar.[3]) Wie am Anisaldehyd, welcher mit Fluoren recht glatt reagiert, nachgewiesen wurde, tritt bei Anwendung von methylalko-

[1]) B. 33/852 (1900).
[2]) B. 33/771 (1900).
[3]) Bei Cyclopentadiën und Inden genügt schon eine Spur Alkali zur Herbeiführung der Kondensation.

holischem Kali statt Äthylat zwar Kondensation ein, doch wird nur ganz wenig und ein sehr unreines Produkt erhalten Ein Gemenge von Fluoren und Anisaldehyd in molekularen Mengen setzt sich auch bei anhaltendem Kochen mit viel überschüssigem Essigsäure-Anhydrid nicht einmal spurenweise um.[1]) Zussatz von $ZnCl_2$ oder conc. SO_4H_2 zu diesem Gemisch veranlasst völliges Verschmieren.

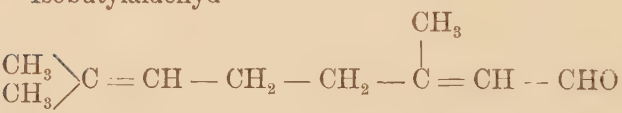
Alkalische Kondensation wurde mit einer Reihe von Aldehyden vorsucht, welche in folgender Tabelle zusammengestellt sind.[2])

Formaldehyd — **Benzaldehyd** — **Furfurol**

Acetaldehyd
Paraldehyd — Phenyl-Acetaldehyd

Crotonaldehyd — **Zimmtaldehyd**

Isobutylaldehyd



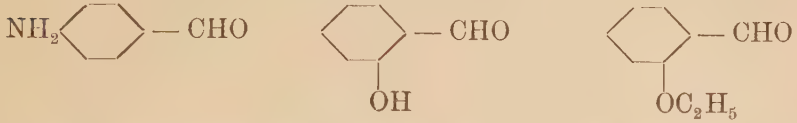
Citral.

[1]) Vgl. Nef, A. 309/156: „Ich habe zu meinem Erstaunen beobachtet, dass Dimethylanilin, Phenol, Benzol und andere Körper sich mit Aldehyden wie Benzaldehyd in alkalischer Lösung gar nicht kondensieren, während dies bekanntlich in saurer Lösung sehr leicht geschieht. Dagegen treten umgekehrt die Kondensationen von Benzaldehyd mit Ketonen, Malonsäure-Äther u. dgl. mehr, mit ganz auffallender Leichtigkeit in alkalischer, aber nur schwer in saurer Lösung ein."

[2]) Bei den fett gedruckten Aldehyden trat Kondensation ein, bei den mit * bezeichneten Verschmierung, welche auf den möglichen Eintritt einer

Substituierte Benzaldehyde:

p-Nitrobenzaldehyd* p-Oxybenzaldehyd **p-Methoxybenzaldehyd**



p-Amidobenzaldehyd o-Oxybenzaldehyd o-Äthoxybenzaldehyd.*

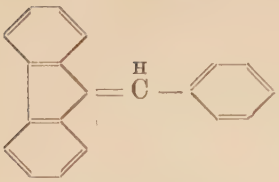
Für den Formaldehyd konnten bis jetzt keine Bedingungen ausfindig gemacht werden, unter denen er mit Fluoren reagiert; Acetaldehyd liefert sofort eine rote Schmiere, aus welcher ein grosser Teil des Fluorens wieder gewonnen werden konnte. Die verschiedenen Versuche, eine einheitliche Verbindung zu isolieren, führten nur zu einem gelbroten, aldehydharzartigen Pulver. Mit Paraldehyd trat überhaupt keine Reaktion ein. Citral, welches gewählt wurde, um einen Körper mit höherem Molekulargewicht zu haben, lieferte, ähnlich wie Acetaldehyd, rotes Öl, von dem nicht unterschieden werden konnte, ob es chemisch gebundenes Fluoren enthält.

Bei den Versuchen mit Isobutylaldehyd und Crotonaldehyd, welche nicht zwei, sondern nur ein α-Wasserstoffatom besitzen, wurde das Fluoren fast quantitativ zurückerhalten. Crotonaldehyd verharzt hiebei, Isobutylaldehyd nicht. Aliphatische Aldehyde ohne α-Wasserstoffatome, wie etwa $(CH_3)_3 > C - CHO$ sind so schwer zugänglich, dass auf ihre Anwendung verzichtet wurde, trotz des damit verbundenen Interesses.

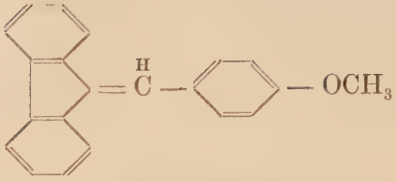
Während die verwendeten aliphatischen Aldehyde also durchweg negative Erfolge zeitigten, lieferten gewisse aromatische, gut charakterisierte, feste, meist gefärbte Kondensationsprodukte.

Kondensation schliessen liess, bei den übrigen wurde das Fluoren ganz oder grösstenteils unverändert zurückgewonnen.

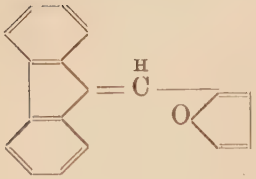
So entstehen:



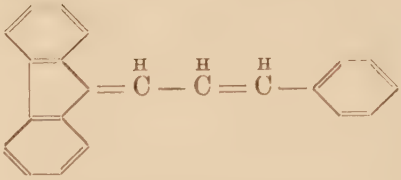
Benzalfluoren[1])



Anisylidenfluoren



Furfuralfluoren



Cinnamylidenfluoren.

Von den substituierten Benzaldehyden kondensiert sich p-Methoxy-B. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Anisaldehyd) mit Fluoren, dieser aber sehr glatt. p-Isopropylbenzaldehyd und Terephtalaldehyd, die noch untersucht werden sollen, werden dies aller Wahrscheinlichkeit nach gleichfalls thun.

Dagegen tritt Verschmierung ein — wahrscheinlich aber unter Kondensation mit Fluoren — bei o-Äthoxybenzaldehyd und bei p-Nitrobenzaldehyd.

p-Amidobenzaldehyd greift das Fluoren schon deshalb nicht an, weil es sich unter den Versuchsbedingungen in die unlösliche polymere Modifikation umlagert.

o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) und p-Oxybenzaldehyd reagieren im Gegensatz zu ihren Äthern überhaupt nicht. Vielleicht ist die Salzbildung, die in der alkalischen Lösung eintritt, in irgend einer Weise die Ursache. — Phenylacetaldehyd ist ohne Einwirkung.

Wenn man von denjenigen substituierten Benzaldehyden absieht, deren Substituent die Behandlung mit Alkali nicht verträgt, erscheinen also zunächst diejenigen Aldehyde zur Kondensation mit Fluoren befähigt, welche, wie es eben die

[1]) Vgl. B. 33/851 (1900).

direkt an einen aromatischen Kern gebundene CO-Gruppe mit sich bringt, keine α-Wasserstoffatome besitzen. Es ist ja auch sehr wahrscheinlich, dass in den meisten Fällen das Carbonyl mit der CH_2-Gruppe eines zweiten Molekuls Aldehyd reagiert, statt mit der trägeren des Fluorens, so dass sich das gewünschte Kondensationsprodukt überhaupt nicht bildet, oder aus dem Gewirre der Nebenprodukte, indem es vielleicht spurenweise vorhanden ist, nicht abscheiden lässt. Jedenfalls sind diejenigen Aldehyde, welche allzuleicht durch Alkali verharzen, zur Kondensation mit Fluoren nicht geeignet.

Andererseits kann aber die Möglichkeit der Reaktion der Aldehyde mit der eigenen Methylen- oder Methingruppe doch nicht der einzige wesentliche Grund für das Ausbleiben der Kondensation beim Fluoren sein. Denn beim Phenylacetaldehyd und beim Isobutylaldehyd, welche von Na-Äthylat unter den eingehaltenen Bedingungen, wenn auch vielleicht angegriffen, doch sicher nicht verharzt werden, sollte wenigstens ein kleiner Teil des Fluorens zur Reaktion gekommen sein, sei es mit den Aldehyden selbst, oder mit deren Umwandlungsprodukt, das bei halbwegs einfachen Vorgängen selbst wieder ein Aldehyd sein müsste. Thatsächlich wurde aber das Fluoren hiebei nicht im geringsten verändert. — Zimmtaldehyd, der sich kondensiert, besitzt noch ein α-Wasserstoffatom.

Auch ein etwaiger zerstörender Einfluss des Alkalis auf die Aldehydgruppe — CHO kann das Ausbleiben der Reaktion nicht erklären, im Gegenteil eher noch das Eintreten derselben. Denn gerade diejenigen (aromatischen) Aldehyde, welche durch Alkali leicht in Alkohol und Säure verwandelt werden — Reaktion von Cannizzaro —, sind zur Kondensation mit Fluoren geneigt. Für Benzaldehyd ist diese Selbstoxydation und -Reduktion unter dem Einfluss von Alkali allbekannt. Ebenso verhält sich Anisaldehyd[1]) und Furfurol.[2]) Zimmtaldehyd

[1]) Rossel, A. 151/32 (1869).
[2]) Limpricht, A. 165/300 (1873).

scheint in dieser Hinsicht nicht untersucht zu sein.[1]) — Jedoch auch Formaldehyd gibt unter Umständen mit NaOH Methylalkohol und Ameisensäure,[2]) und kondensiert sich doch nicht mit Fluoren. — Wahrscheinlich hat, wenigstens für den praktischen Erfolg des Kondensationsversuches, auch die Schwerlöslichkeit der entstehenden Produkte eine gewisse Bedeutung. In den Fällen, in denen nicht ein Kondensationsprodukt des Fluorens als schwer löslich zuerst ausfiel, hatte sich überhaupt keines gebildet. (Nur für das Citral und den Acetaldehyd ist das nicht absolut einwandsfrei nachgewiesen, sondern lediglich wahrcheinlich.)

Soll man die bisher beobachteten wenigen Thatsachen zusammenfassen (nicht erklären), so kann man sagen: Fluoren kondensiert sich in alkalischer Lösung mit Aldehyd dann, wenn Gelegenheit gegeben ist, ein Kondensationsprodukt mit ununterbrochener, möglichst langer Kette conjugierter Doppelbindungen zu bilden (soweit nicht eventuell Substituenten wie OH, NO_2 eine Störung hervorrufen).

Über den Verlauf der Kondensation lässt sich nichts angeben, da Zwischenprodukte[3]) nicht beobachtet wurden. Die Ausbeuten sind weitaus am besten beim Anisaldehyd (mit ca. 80% der Theorie an Rohprodukt) und beim Furfuralfluoren (etwa 70% der Theorie an sehr reinem Rohprodukt). Benzalfluoren entsteht zu ca. 50%, Cinnamylidenfluoren nur zu 25%. Aus den schmierigen Mutterlaugen liess sich kein weiterer Körper mehr isolieren. Die Kondensationsprodukte sind ungesättigt gegen $KMnO_4$ und gegen Brom. Ihre weiteren Eigenschaften werden im zweiten Teil S. 43 erörtert.

---

[1]) Inzwischen erschien eine Publikation von Raikow u. Raschtanow, C. 1902 I 1212, wonach Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und die Nitrobenzaldehyde die Cannizzaro'sche Reaktion nicht geben.

[2]) Loew, B. 20/144 (1887).

[3]) Thiele erhielt neben Cinnamyliden-Inden auch ein Anlagerungsprodukt von Zimmtaldehyd an Inden. B. 33/3399 (1900).

Fluoren und Ketone,[1]) Amylnitrit etc.

Wenn schon die Aldehyde nur zum Teil und schwierig reagierten, so war von den weniger reaktionsfähigen Ketonen kaum mehr etwas zu erwarten. Die unter gleichen Bedingungen wie oben ausgeführten Versuche zeigten, dass Kondensation nicht eintritt; das Fluoren wurde vollständig wieder zurückgewonnen.

Verwendet wurden:

Benzophenon $C_6H_5 — CO — C_6H_5$

Aceton $CH_3 — CO — CH_3$

Dibenzylketon $C_6H_5 — CH_2 — CO — CH_2 — C_6H_5$.

Übrigens kondensieren sich Ketone bei Anwendung von Na-Äthylat zwar leicht mit ihrer Methylengruppe, aber überhaupt sehr schwer mit ihrem Carbonyl, selbst mit Körpern vom Malonsäuretypus.[2]) Dies gilt besonders von Benzophenon und Acetophenon, welche statt dessen reduziert werden.[3])

Mit Cyclopentadiën tritt, wie erwähnt, auch hier Kondensation ein.

Mit Amylnitrit reagiert Fluoren nicht. — Ebensowenig mit Äthylnitrat.[4])

Reaktion nach Nef, A. 310/316 (1900).

Während die Alkylierung oder Benzylierung mit Hilfe von Na-Äthylat eine so grosse Beweglichkeit der Methylenwasserstoffatome voraussetzt, wie sie etwa der Acetessigester aufweist, [nicht aber das Fluoren,[5]) nicht einmal das Inden,[6])] lassen sich nach der eleganten Methode Nefs durch Erhitzen mit KOH — ohne Alkohol — im Einschlussrohr schon die Ketone leicht methylieren und benzylieren. Nef erwartet sogar, dass man bei

---

[1]) Vgl. S. 17 Anm. 5 bezügl. Versuche von Kaufmann.

[2]) Komppa, B. 33/3530 (1900). Dortselbst Litteraturnachweis.

[3]) Heun, B. 34/1957 (1901). Hans Stobbe u. Otto Zeitschel, B. 34/1963 (1901).

[4]) Wieland, Dissertation. München 1901. S. 18.

[5]) Vgl. S. 17 Anm. 1.

[6]) Vgl. S. 2 Anm. 4.

höherer Temperatur auch Ketone, die keine α-Wasserstoffatome mehr besitzen, sowie auch Olefine, Paraffine u. a. weiter methylieren kann.[1]) Phenylacetylen $C_6H_5 - C \equiv CH$., wurde auch methyliert, hingegen Triphenylmethan (bei 130°) nicht im geringsten angegriffen[2]) (obwohl das Methinwasserstoffatom durch K ersetzbar ist). — Inden ist, wie Marckwald[3]) konstatierte, nach dem Nef'schen Verfahren alkylierbar.

Das Fluoren wurde nun ebenfalls dieser Behandlung unterworfen (kurz bevor R. Weissgerber[4]) die Darstellung des Fluorenkaliums veröffentlichte).

Es wurde zunächst mit 1 Molekül Benzylchlorid und überschüssigem KOH im Einschlussrohr 8 h auf 230° erhitzt. Hiebei trat thatsächlich Reaktion ein. Der erhaltene Körper (Schmelzpunkt 147/8° nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin) zeigte sich aber von dem erwarteten Benzylflouren (Smp. 130/1°), das von mir durch Reduktion von Benzalfluoren dargestellt war, in allen Punkten völlig verschieden, obgleich die Analyse auf die Formel des Benzylfluorens stimmt.

Da an irgend eine chemische oder physikalische Isomerie nicht zu denken ist, liegt die Lösung dieser Widersprüche darin, dass der neue Körper, der nur zu etwa 20% entstand, trotzdem nur 1 Molekül Benzylchlorid angewendet wurde, Dibenzylfluoren ist, dessen prozentuale Zusammensetzung zufällig der des Benzylfluorens fast gleicht. (Siehe experimenteller Teil S. 107 u. S. 110).

Diese Auffassung war um so wahrscheinlicher, als sich auch beim Erhitzen von Acetophenon mit 1 Molekül Benzylchlorid und KOH nach der Nef'schen Methode, als Hauptprodukt Dibenzylacetophenon bildet,[5]) und auch nach der alten Methode mit Na-Äthylat, sowohl Cyanessigester als Malonitril und Malon-

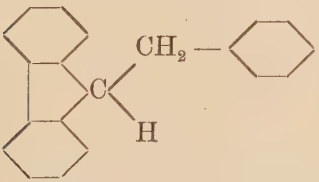
---

[1]) A. 310/332 (1900).
[2]) Dortselbst S. 333.
[3]) B. 33/1504 (1900).
[4]) Siehe S. 18.
[5]) A. 310/323 (1900).

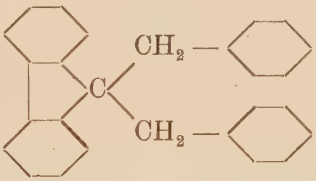
ester dibenzylierte Derivate liefern.[1]) Der Grund der Erscheinung ist nach Nef die grössere Dissociierbarkeit der benzylsubstituierten Derivate, so dass sie von den ungesättigten Äthylen- bezw. Äthylidenderivaten leichter angelagert werden, als die ursprüngliche Substanz. Ähnlich entsteht bei der Benzylierung von Acetondicarbonsäure-Ester ein Trisubstitutionsprodukt, statt des erwarteten Disubstitutionsproduktes.[2])

Die Richtigkeit der Überlegung wurde strikte bewiesen, einmal durch die Molekulargewichtsbestimmungen, welche für den höher schmelzenden Körper auf Dibenzylfluoren = 346, für den niedriger schmelzenden auf Benzylfluoren = 256 stimmten; andererseits dadurch, dass das Monobenzylfluoren Smp. 130/1° durch Benzylchlorid und KOH im Einschlussrohr in den Körper vom Smp. 147/8° übergeführt wurde, während es bei einem Parallelversuch ohne Zusatz von Benzylchlorid absolut unverändert blieb.

Hiemit ist zugleich dargethan, dass auch Benzylfluoren Smp. 130/1° mit einem acidificierten H-Atom die Nef'sche Reaktion eingeht.



Benzylfluoren



Dibenzylfluoren.

Der Körper (vom Smp. 149/50°), den R. Weissgerber[3]) aus Fluorenkalium und 1 Molekül Benzylchlorid (unter Toluol erhitzt) in einer Ausbeute von 20% der Theorie erhielt, und den er begreiflicher Weise für Benzylfluoren ansah, ist der Beschreibung nach zweifellos identisch mit dem von mir erhaltenen Dibenzylfluoren. Später wurde bei der Benzylierung des Fluorens

[1]) Nef, A. 293/265 (1896).
[2]) B. 34/1696 (1901).
[3]) B. 34/1659 (1901).

nach der Nef'schen Methode durch kleine Abänderungen namentlich Zusatz von 2 Molekül Benzylchlorid die Ausbeute etwas erhöht. Bei zahlreichen Versuchen wurde nie die Entstehung von Monobenzylfluoren beobachtet.

Bemühungen, durch Anwendung des Nef'schen Verfahrens auf Fluoren und Methylenchlorid, sowie Methylenjodid, vielleicht zum Methylenfluoren oder Dibenzofulven zu gelangen, schlugen fehl. Es entstanden Schmieren oder Harze.

Die Beweglichkeit der Methylenwasserstoffatome des Fluorens zeigt sich also

1. durch die Kondensierung mit Carbonsäureestern,
2. durch die Kondensierung mit gewissen Aldehyden — nicht Ketonen,
3. durch die Fähigkeit, nach dem Nef'schen Verfahren benzyliert zu werden,
4. durch die Bildung eines Kaliumsalzes.

Sie ist demnach bedeutend geringer als beim Cyclopentadiën und Inden und entspricht nicht völlig der von Ketonen, übertrifft aber die der Carbonsäureester in einigen Stücken. Freilich ist letzteres zum Teil nur durch die ausserordentliche Beständigkeit des Kohlenwasserstoffs im Gegensatz zu den Estern hervorgerufen.

Zusammenhang zwischen dem Grad der Reaktionsfähigkeit und dem Zustand der Doppelbindungen beim Fluoren.

Die Partialvalenzen in Fluoren.

Thieles bekannte Theorie der Partialvalenzen[1]) erklärt die vielfach beobachtete Thatsache, dass Systeme „konjugierter" Doppelbindungen wie

$$C=C-C=C \quad \text{und} \quad O=C-C=O$$

nicht mit den einzelnen Doppelbindungen selbständig, sondern als ein Ganzes reagieren (1,4 Addition etc.), durch die Annahme,

[1]) A. 306/87 (1899).

dass die bei einer gewöhnlichen Doppelbindung (zwischen beliebigen Atomen) nicht völlig verbrauchten chemischen Anziehungskräfte, die Affinitätsreste oder Partialvalenzen, zwischen benachbarten einfach gebundenen Atomen sich gegenseitig absättigen können, so dass nur noch an den Enden Affinitätsreste bleiben.

In einem geschlossenen Ring mit ununterbrochen conjugierten Doppelbindungen, wie er im Benzol und ähnlichen Körpern vorliegt, müssen sich auch die letzten, jetzt ebenfalls benachbarten Partialvalenzen gegenseitig absättigen.

So erklärt sich der gesättigte Zustand des Benzols.[1])

Ob sich die typischen Reaktionen der Äthylendoppelbindung zeigen, hängt also davon ab, ob sich, gleichviel an welcher Stelle, noch freie Partialvalenzen finden (wie z. B. im Butadiën, welches Brom addiert,) oder ob sie alle abgesättigt sind, wie im Benzol, (welches unter den gleichen Bedingungen Brom nicht addiert).

Wenn aber das Vorhandensein freier Residualaffinität wie sie Thiele durch die punktierte Linie ..... andeutet, die unerlässliche Voraussetzung für die leicht eintretenden, charakteristischen Additionsreaktionen darstellt,[2]) so ist es genau ebenso nötig für die übrigen durch Doppelbindung hervorgerufenen Reaktionen, z. B. Acidificierung[3]) benachbarter Wasser-

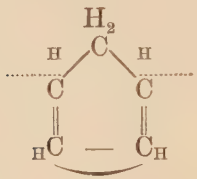
[1]) Thiele l. c. S. 126.

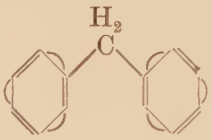
[2]) Die Prämisse ist deshalb richtig, weil ja Thieles Schreibweise ein schematisches Bild für die Thatsachen ist.

[3]) Darin, dass diese Acidificierung auf eine Wesens-Eigenschaft der Doppelbindung zurückzuführen ist, stimmen die in der Einleitung citierten Autoren überein.

stoffatome. Mit anderen Worten: Die conjugierten Doppelbindungen im Benzolring können auf eine benachbarte Methylengruppe keine, oder besser nur eine äusserst geringe Wirkung ausüben, ebenso wie sie keine oder nur äusserst geringe Additionsfähigkeit zeigen, im Gegensatz zu Körpern, die ein nicht wieder in sich selbst zurücklaufendes System conjugierter Bindungen besitzen.

Die Schreibweise (nach Thiele)





deutet also nicht nur an, dass das Cyclopentadiën mit seinen zwei freien Partialvalenzen additionsfähig ist, das Diphenylmethan mit durchweg gesättigten — nicht, sondern sie sagt uns gleichzeitig, dass die Methylenwasserstoffe im ersteren aufgelockert sind, so dass sie Kondensationsfähigkeit zeigen,[1]) im zweiten hingegen nicht.

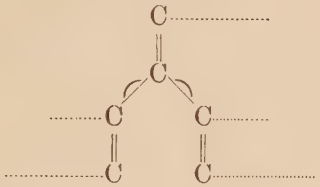
Gleich hier muss betont werden, dass, wie die Victor Meyer'schen Arbeiten bewiesen, auch dem Phenylrest noch eine geringe negative Wirkung zukommt, aber sie ist im Vergleich mit der einer aliphatischen Doppelbindung wirklich so klein, dass es überflüssig ist, sie durch ein eigenes Zeichen anzudeuten. Die Ursache derselben ist eben wahrscheinlich die, dass sich die Partialvalenzen im Phenyl gegenseitig nicht absolut abgesättigt haben, sondern noch minimale Affinitätsreste übrig sind, wie denn das Benzol unter ganz besonderen Umständen auch Halogen oder Wasserstoff addiert.[2]) (Dann gleich 6 Atome).

Wie Thiele im Kapitel über „gekreuzte Doppelbindungen“[3]) erörtert, ist anzunehmen, dass in verzweigten Ketten eine

---

[1]) Vgl. die Erklärung Thieles A. 306/117 (1899).
[2]) l. c. S. 126.
[3]) l. c. S. 111.

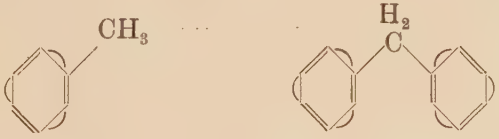
Partialaffinität sich nach beiden Seiten mit benachbarten Partialaffinitäten absättigt, wodurch von den letzteren natürlich je noch eine Hälfte frei bleibt.



Diese weitere Teilung der Partialaffinitäten ist sehr wohl zu acceptieren, da im Begriff derselben liegt, dass der Betrag ihres Energie-Inhaltes je nach den Umständen verschieden sein kann und muss.

Durch Überlegungen dieser Art war Thiele im stande, die feinen Unterschiede im Verhalten der aromatischen Körper sehr anschaulich darzustellen und plausibel zu machen, wie z. B. die schon etwas gesteigerte Additions- und Reaktionsfähigkeit des Naphtalins[1]) gegenüber dem Benzol.

Ich glaube, dass es sich lohnt, die Vorstellungen Thieles auch auf das Gebiet des Cyclopentadiëns und Fluorens zu übertragen.



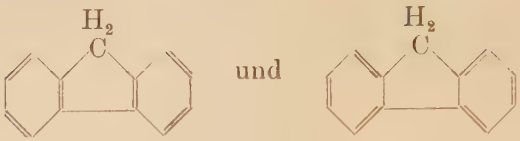
Im Toluol wie im Diphenylmethan ist ein anderer Ausgleich der Partialvalenzen nicht möglich — als im Benzol selbst, weil jeder Partialvalenz gerade eine andere ganz gleiche zur Absättigung dargeboten ist.

Im Fluoren dagegen sind die beiden Benzolkerne auch untereinander durch eine einfache Bindung verknüpft und dadurch liegen die Verhältnisse völlig anders.

---

[1]) l. c. S. 138.

Die Formeln für das Fluoren:

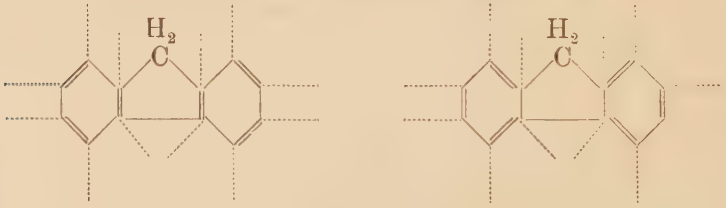


sind natürlich identisch, ebenso wie

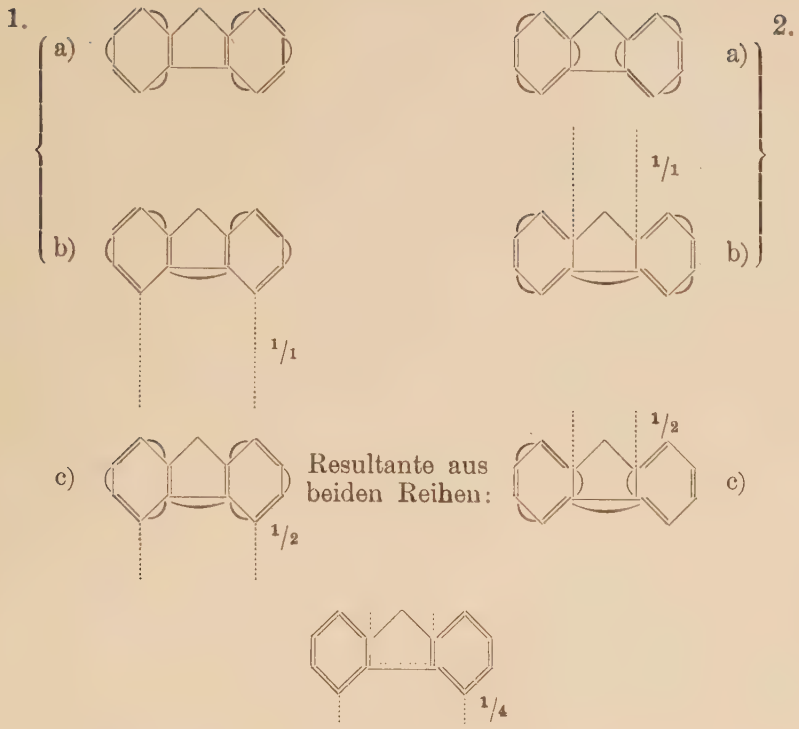
für Benzol. Nach Thiele wäre ja überhaupt zu schreiben:

Für die Ableitung, in welcher Weise die Partialvalenzen sich gegenseitig absättigen, sollen aber, um die Übereinstimmung zu zeigen, beide Bilder benützt werden.

Denkt man sich für ein Zeitteilchen sämtliche Partialvalenzen frei, so werden sich doch im nächsten Augenblick nach allem



bisher Gesagten die benachbarten Partialvalenzen (über die einfachen Bindungen hin) ausgleichen. Dies ist für alle C-Atome nur in einem Sinne möglich, bis auf die beiden, welche auch mit dem andern Benzolkern verbunden sind. Diese haben je 2 Partialvalenzen benachbart und können sich nun theoretisch entweder nach rechts oder links oder, was das wahrscheinlichste ist, gleichzeitig nach rechts und links ausgleichen, wodurch dann ganze oder geteilte Residualaffinitäten, entfernt von einander, übrig bleiben, die sich nun nicht mehr absättigen können.



Mag man sich nun an Reihe 1 oder 2 halten, in jedem Fall resultiert für das Fluoren die Möglichkeit, freie Partialvalenzen aufzuweisen, und zwar in o-Stellung zur Diphenylbindung.

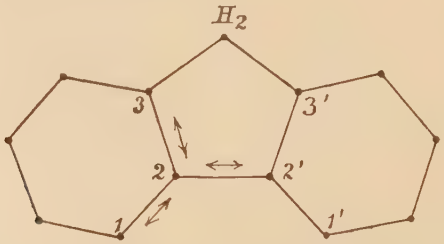
Es ist anzunehmen, dass eine grössere Tendenz besteht, das gesättigtere System a zu bilden als b, doch ist immer die Möglichkeit für b gegeben, da dieses, wenn es einmal gebildet, einen äusseren Anstoss braucht, um in das gesättigtere System überzugehen, weil die freien Partialvalenzen ja weit von einander entfernt sind.

Etwas ganz anderes ist es beim Benzol und Diphenylmethan. Hier können vorübergehend frei gedachte Partialvalenzen gar nichts anderes thun, als schleunigst wieder in ihren alten Zustand zurückkehren; denn die Möglichkeit, sich

auch nach einer andern Seite abzusättigen, ist ihnen nicht geboten.[1])

Stellt man sich die Atome, wenn sie einmal zum Molekül zusammen getreten sind, als in Ruhe beharrend vor, so kann man annehmen, dass im Moment des Entstehens ein Teil der Moleküle des Fluorens den Sättigungszustand a, ein anderer, vielleicht kleinerer, den Zustand b aufweisen und beibehalten wird, was zusammen dem Zustand c als Resultante entspricht. Der Energieinhalt der Residualaffinitäten in c ist um so geringer, je weniger Moleküle der Form b vorhanden sind.

Stellt man sich aber, was weit vorzuziehen, die Atome in schwingendem Zustand vor, — am besten nach Knövenagel, so wird jedes der beiden C-Atome an der Diphenylbindungsstelle in seinen Bewegungen fast die gleiche Beziehung zu allen 3 Nachbar-C-Atomen haben, und somit die eigenartigen elastischen Schwingungen, welche nach Knövenagel[2]) das Wesen einer Kette conjugierter Bindungen ausmachen, ebensogut vom einen Benzolkern zum andern, als innerhalb der einzelnen Kerne übertragen.



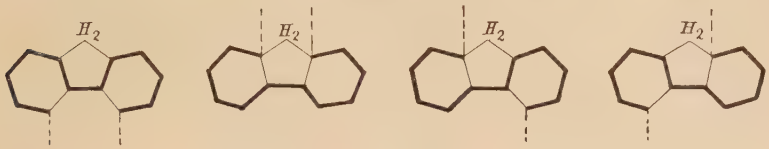
Das heisst das Atom Nr. 2 kann irgend eine von Nr. 1 herrührende Bewegung ebensogut nach 2′ wie nach 3 fortpflanzen; sind doch die Entfernungen 1,2 2′,2 3,2 gleich und die Winkel nahezu gleich.

---

[1]) Hingegen ist ein ähnlicher Fall wohl beim Diphenyl anzunehmen, das im Gegensatz zum Benzol leicht zu einer Tetrahydro-Verbindung reduziert wird. Bamberger u. Lodter, B. 20/3077 (1887).

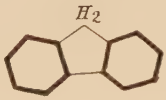
[2]) A. 311/194 (1900).

Immer dann, wenn die conjugierten Schwingungen in der Richtung vom einen Kern zum andern übertragen werden, erhält man eine Kette mit freien Partialvalenzen am Ende.



Weg 3,2,2′,3′ 1,2,2′,1′ 1,2,2′,3′ 3,2,2′,1′.

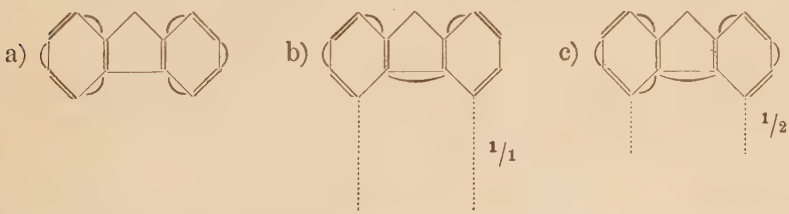
Immer, wenn die Schwingungen im gleichen Kern übertragen werden, zwei in sich zurücklaufende Systeme ohne Residualaffinität.



Weg 1,2,3.

Da beide Bewegungsarten ziemlich gleichmässig abwechselnd im selben Molekül auftreten müssen, so liegt auch hier das Verhalten des Körpers in der Mitte zwischen dem, welches durch jede einzelne verursacht würde.

Auch wenn man solche Spekulationen als allzu phantastisch verwirft, muss man doch die Thatsache anerkennen, dass die Thiele'sche Formulierung dem Fluoren neben[1]) dem Schema a) auch b) zuweist, was man zusammenziehen darf in c)



während für das Cyclopentadiën eindeutig eine ungesättigte, für das Diphenylmethan eine völlig gesättigte resultiert.

[1]) Es ist dies, ich möchte fast sagen, eine Art von Desmotropie der Partialvalenzen.

Das Fluoren entspricht vollständig obiger Formulierung. Es verhält sich im allgemeinen gesättigt, doch beweist die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe, die das Diphenylmethan nicht zeigt,[1]) dass im Fluoren noch Residualaffinitäten vorhanden sein müssen.

Nun sollte man freilich auch eine geringe Additionsfähigkeit[2]) nachweisen können, die grösser als beim Benzol sein müsste, kleiner als beim Naphtalin. Das ist aber auch der Fall.

Additionsfähigkeit des Fluorens.

Es existiert ein Additionsprodukt von Br_2 an Bromfluoren, das Bromfluorendibromid Barbiers[3]) $C_{13}H_9Br \cdot Br_2$. (Ausserdem soll noch ein Pentachlorfluoren-dichlorid[4]) $C_{13}H_5Cl_5 \cdot Cl_2$ existieren, das jedoch experimentell nicht so sicher gestellt ist, dass ich mich weiter darauf beziehen möchte.)

Das Bromfluoren-Dibromid entsteht durch Einleiten von mit Luft gemengtem Bromdampf in eine CS_2-Lösung von Fluoren, bei vorsichtigem Vermeiden einer Temperaturerhöhung. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, aus Benzol umkrystallisiert, bildet es Nädelchen, deren Analyse auf die Formel $C_{13}H_9Br \cdot Br_2$ stimmt. Beim Erhitzen auf 150° geht es, ohne zu schmelzen, unter BrH-Abspaltung in das gewöhnliche Dibromfluoren (Smp. 166/7°) über, welches beide Br-Atome in den Benzolkernen enthält. — Momentan erfolgt die gleiche Reaktion durch alkoholisches KOH.

Ohne Beobachtung der Vorsichtsmassregeln (Verdünnung, niedere Temperatur) erhält man in CS_2-Lösung direkt das zu-

---

[1]) Wenn man den Unterschied im Verhalten des Fluorens und Diphenylmethans durch das Fehlen oder Dasein der Diphenylbindung für genügend erklärt hält, begnügt man sich mit einer einfachen Wiederholung der Thatsache, an Stelle der Angabe eines Grundes.

[2]) Energische Reduktion durch JH und P führt nach Liebermann u. Spiegel, B. 22/781 (1889) direkt zum Fluorenperhydrür, nach Cuye lassen sich jedoch auch intermediäre Stufen isolieren. Bl. (3) 4/266 (1890).

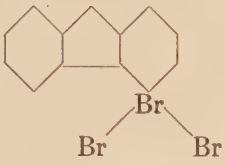
[3]) A. ch. (5) 7/494 (1876).

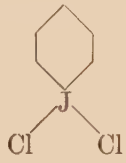
[4]) Hodgkinson u. Matthews, Soc. 43/171 (1883).

letzt erwähnte Dibromfluoren, weiterhin ein Tribromfluoren (Barbier).[1])

Wie kann das Additionsprodukt gedeutet werden?

Dass es ein chemisches Individuum ist, ist ausser Zweifel. Denkbar wäre, dass ein substituiertes Brom-Atom, dreiwertig geworden, zwei andere fixiert, analog dem Phenyljodidchlorid:





Aber abgesehen davon, dass eine solche Bromverbindung an sich unwahrscheinlich ist, würde sie sicherlich mit alkoholischem KOH die beobachtete glatte Umwandlung in Dibromfluoren nicht erleiden, sondern sich anders zersetzen.

So bleibt nur noch 6-Wertigkeit eines Kohlenstoff-Atoms, oder man muss zugeben, dass sich das Brom unter Lösung irgend einer Doppelbindung an das Fluoren, resp. substituiertes Fluoren, addiert hat.[2])

Ich stelle mir die Entstehung und Konstitution des Additionsproduktes, sowie der sichergestellten Substitutionsprodukte folgendermassen vor.

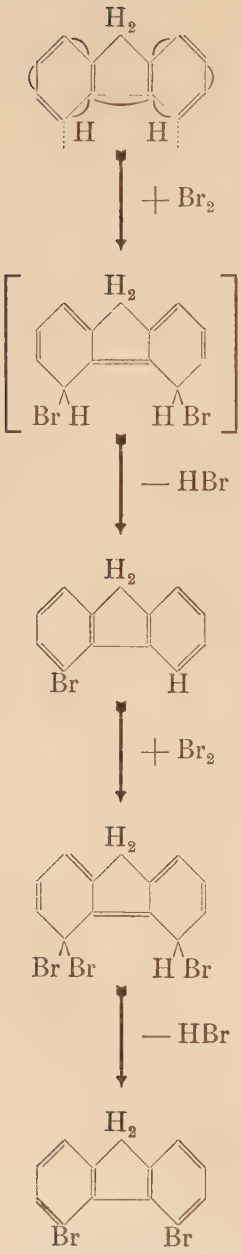
---

[1]) l. c. S. 490.

[2]) Das Bromfluorendibromid Barbiers fand weiterhin meines Wissens keine Beachtung mehr, auch keinen Widerspruch. Barbier selbst hielt das Fluoren offenbar (irrtümlicherweise) für ungesättigt in gewöhnlichem Sinn, und betrachtete das Additionsprodukt als die Bestätigung seiner Ansicht, deren Grundlagen uns heute überwunden und kaum mehr verständlich erscheinen. — Er schreibt l. c. S. 496: „Comme le méthylène est un carbure incomplet du premier ordre, il s'ensuit que le fluorène est lui-même incomplet du premier ordre. La prévision théorique est donc complétement vérifiée par l'expérience, puisque j'ai réussi à préparer un bromure d'addition à l'aide du fluorène;

$$C^{24}H^8[(C^2H^2(—)] \qquad C^{24}H^7Br[(C^2H^1)Br^2)] = C^{26}H^9Br^3$$

de cette façon on met en relief le caractère incomplet du fluorène."



(Einwirkung von Brom in CS_2-Lösung.)

Fluoren.

Addition an den Enden des Systems, unter Verschiebung der sämtlichen Doppelbindungen und unter Verminderung ihrer Zahl um 1. — (cf. 1,4-Addition.)

Unbekanntes Zwischenprodukt, das äusserst leicht HBr abspaltet, und übergeht in das (von Hodgkinson und Matthews isolierte)[1])

Monobromfluoren.

(Unter Herstellung der früheren Doppelbindungen).

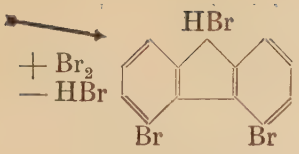
Derselbe Additionsvorgang liefert nunmehr

Barbiers Additionsprodukt,

derselbe Abspaltungsvorgang das bekannte

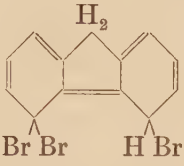
Dibromfluoren (Smp. 166/7°).

[1]) Soc. 43/165 (1883).

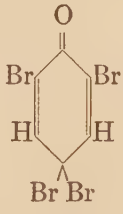


Bei weiterer Bromzufuhr wird jetzt ein Methylenwasserstoff-Atom substituiert, es entsteht das Tribromfluoren Holms.[1])

Zur Verteidigung der für das Additionsproduckt angenommenen Formel



möchte ich noch erwähnen, dass sie durchaus nicht analogielos ist. Für das Tribromphenolbrom wird von Thiele und Eichwede[2]) nachstehende Konstitution angenommen, also ebenfalls ein chinoider Typus,



mit 2 Br an einem C-Atom. Nur ist letzterer p-chinoid, ersterer o-chinoid.

Dass die Einwirkung von Brom auf Dibromfluoren trotz der auch hier vorhandenen Partialvalenzen nicht mehr zu einer weiteren Addition führt, ist deshalb kaum auffällig, weil auch in einer Reihe anderer Fälle die Schwierigkeit wiederholter Bromaddition konstatiert ist.

Wenn das Fluoren mit event. 2 halben Partialvalenzen in der Mitte stehen soll zwischen dem kaum addierenden Benzol und dem leicht addierenden Naphtalin, das nach Thiele 4 halbe Partialvalenzen aufweist, dann müsste man doch beim Naphtalin eine Reaktion kennen — abgesehen von der schwer

[1]) Holm, B. 16/1082 (1883).
[2]) B. 33/673 (1900).

kontrollierbaren Hydrierung —, die der Addition von Brom an Fluoren entspricht! Dies ist aber auch der Fall.

Chlor addiert sich an Naphtalin direkt[1]) zu $C_{10}H_8Cl_2$ und $C_{10}H_8Cl_4$, und wirkt dann erst substituirend. (Brom substituiert sofort).

Ausserdem existiert eine ganze Reihe von Additionsprodukten von Halogen an halogensubstituiertes Naphtalin.

Vgl. Fehlings Handwörterbuch IV. 561 (1886).

Ich weiss wohl, dass die für das Fluoren aufgestellten Hypothesen wertlos sind, solange nicht experimentell fest steht, ob die Bromatome wirklich, wie hier angenommen, in die o-Stellung zur Diphenylbindung treten. Ich glaube aber sicher, dass die — recht mühsame — Ortsbestimmung dieses Resultat liefern würde.

Würde der Nachweis gebracht, dass die Bromatome im Dibromfluoren in m-Stellung[2]) sitzen, so würde sich der ganze Gedankengang als im Grunde verfehlt darstellen. (Die p-Stellung liesse sich nach einigen wesentlichen Abänderungen der Vorstellungen mit dem Hauptgedanken am Ende noch in Einklang bringen.)

Die Nitrofluorene zum Vergleich heranzuziehen, trägt nicht zur Klärung bei, denn bei NO_3H sind von vornherein nur Substitutions-, nicht auch Additionsvorgänge zu erwarten, wie bei Br. Übrigens sind zwei Dinitrofluorene bekannt: (sicher pp[3]), und wahrscheinlich oo) und nur ein Dibromfluoren![4])

Es muss ferner zugegeben werden, dass man die Halogen-Substitutions-Erscheinungen, aber nur diese, fast ebenso gut

---

[1]) Laurent, A. ch. 52/275, 59/196. A. 76/238. (Leeds u. Everhart, Am. 1880 2/205.) B. 13/1870 (1880).

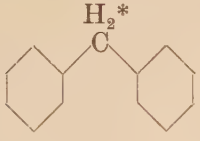
[2]) Dies nehmen Hodgkinson u. Matthews, Soc. 43/170 (1883), für das Dichlorfluoren an, ohne auch nur den mindesten Grund dafür anzugeben, weder experimenteller noch theoretischer Art.

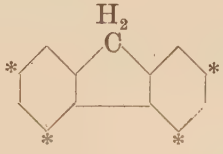
[3]) Schulz, A. 203/115 (1880).

[4]) Die Isomerie der Dibromfluorene hat sich als eine physikalische herausgestellt. Die verschiedenen Modifikationen lassen sich in einander verwandeln. Fittig u. Schmitz, A. 193/139 (1878).

lediglich durch die Substitutions-erleichternde Wirkung der Diphenylbindung erklären kann.

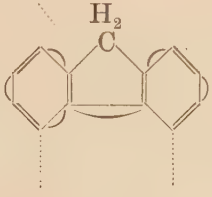
Wenn Diphenylmethan und Triphenylmethan (ähnlich wie Malonester und Acetessigester) an ihrem acidificierten C-Atom Halogen aufnehmen, und absolut nicht in den Benzolkernen, — das Fluoren aber trotz ungleich stärker acidificierten Methylens sich umgekehrt verhält, so kann man sagen, dass Phenyl als stark wirkender Substituent das Brom so entschieden in die o- (und p-!)Stelle drängt, dass das Methylen erst später an die Reihe kommt.





Keinesfalls wird dadurch aber die Additionsfähigkeit des Fluorens und Beweglichkeit seiner Methylengruppe irgendwie verständlich.[1])

Alle drei Erscheinungen erklärt aber die Berücksichtigung der Partialvalenzen durch das Zeichen



oder ein gleichwertiges.

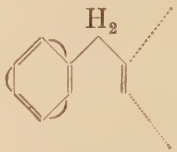
Nach den bisherigen Erfahrungen ist in Kohlenwasserstoffen eine Methylengruppe zwischen zwei Doppelbindungen dann bis zur Kondensationsfähigkeit acidificiert, wenn diese ganze Gruppierung einem Cyclopentadiënring angehört.

Körper mit solcher Konstitution sind aber dadurch ausgezeichnet, dass sie eine ununterbrochene Kette conjugierter Doppelbindungen mit freien Partialvalenzen besitzen.

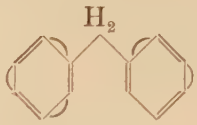
---

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 36.

Der geringeren Reaktionsfähigkeit des Fluorens gegenüber Inden und Cyclopentadiën entspricht der geringere Betrag seiner Residualaffinität.

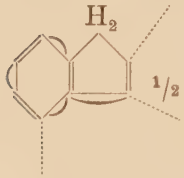


Allylbenzol
bezw.
Derivate[1])
nicht kondensierbar.

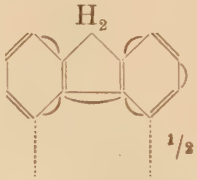


Diphenylmethan[2])
nicht kondensierbar.

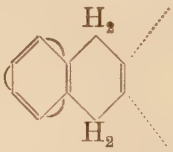
Cyclopentadiën
sehr leicht
kondensierbar.



Inden[3])
leicht
kondensierbar.



Fluoren
ziemlich schwer
kondensierbar.



p-Dihydronaphtalin[2])
nicht kondensierbar.

---

[1]) Derivate, z. B. Safrol, kondensieren sich nicht. Privatmitteilung von H. Prof. Thiele.

[2]) Privatmitteilung von H. Albrecht.

[3]) Wie beim Fluoren sind auch hier mehrere Absättigungsformen gleichberechtigt.

II.

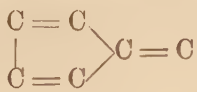
Im ersten Teil der Arbeit wurde nachzuweisen gesucht, dass im Fluoren die Doppelbindungen, welche dem Cyclopentadiënring angehören, trotzdem sie zugleich auch Benzolringe bilden helfen, doch noch Residualaffinität besitzen. Sie wirken acidificierend auf die Methylengruppe und können auch zu Additionserscheinungen Anlass geben.

Nunmehr sollen einige an Fluorenderivaten beobachtete Erscheinungen besprochen werden, welche den Einfluss der Doppelbindungen und die Ähnlichkeit der Wirkung von C = C und C = O auch in anderer Weise darzuthun geeignet erscheinen. Es sind dies:

1. die Farbe der Kondensationsprodukte,
2. die Tautomerie-Erscheinungen beim Fluorenoxalester,
3. die Reduzierbarkeit der Kondensationsprodukte durch Aluminiumamalgam, und das Auftreten pinakonartiger Reduktionsprodukte,
4. die Schiebung von Doppelbindung beim Dihydrocinnamylidenfluoren.

Die Farbe der Fluoren-Kondensationsprodukte.

Thiele konstatierte anlässlich der Bearbeitung des Cyclopentadiëns den chromophoren Charakter[1]) des Fulvenringes und die



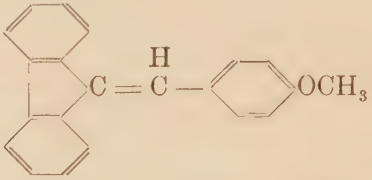
Verminderung desselben durch die Anlagerung von Benzolringen. „Die Fulvene sind ein interessanter Beweis dafür, dass die Färbung organischer Verbindungen im wesentlichen durch die Art der Anordnung der Doppelbindungen bedingt ist. Sie ist hier ganz ähnlich, wie in den Chinonen und dem ebenfalls gelben Phoron.“

Man sieht aus der beigefügten Tabelle, dass es keinen wesentlichen Unterschied in der Farbe hervorbringt, ob man

[1]) Siehe S. 11.

1 Phenyl oder 2 Phenyle in den Fulvenrest einführt, dass dagegen der farbgebende Charakter wesentlich verstärkt erscheint, wenn die Kette der Doppelbindungen verlängert wird. (Cinnamyliden-Verbindungen.)

Durch Eintritt eines Auxochroms liefert selbst das farblose Benzalfluoren ein gefärbtes Derivat:



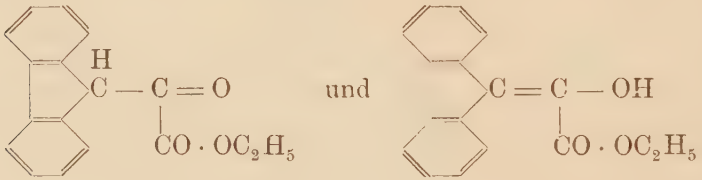
p-Methoxybenzalfluoren (gelb).

Furfuralfluoren ist ohnehin gelb.

Bei der Reduktion event. nur einer Doppelbindung werden sämtliche Körper natürlich farblos.

Tautomerie bei Fluorenoxalester.

Der Fluorenoxalester reagiert sowohl nach den eigenen Versuchen, wie nach den Angaben von Wislicenus nach den Formeln:



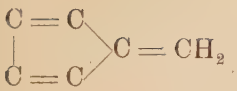
Für die Ketoform spricht die Bildung eines Phenylhydrazons.[1])

Die Enolform bekundet sich durch folgende Reaktionen:

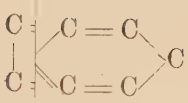
1. Löslichkeit in wässrigen Alkalien, schon in Soda, und in NH_3.
2. Bildung von Schwermetallsalzen (gefärbt, unlöslich) durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit den Acetaten (von Cu, Ni, Hg).[1])

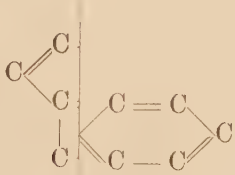
[1]) W. Wislicenus, B. 33/772 (1900). Intermediär entsteht ein Additionsprodukt von Phenylhydrazin an den Fluorenoxalester.

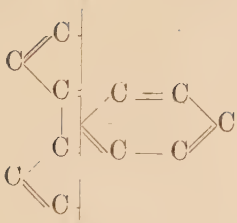
Talvenderivate.

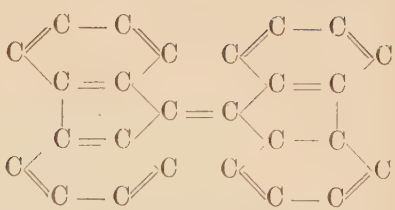


(Fulven)
(gelb)









Dibiphenylenäthen[4])
rot.

---

[1]) Liegt wahrscheinlich v 73 (1896). Klinger u. Lonnes, B. 29/739, 2157 (1896).
[4]) De la Harpe u. Dorp

3. Saure Reaktion der alkoholischen Esterlösung gegen feuchtes Lackmuspapier.
4. Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung,
5. reduziert $AgNO_3$ beim Erwärmen.
6. Die Sodalösung entfärbt $KMnO_4$.

Durch Tautomerie erklärt sich auch die geringe Haltbarkeit, sowie der höchst unscharfe Schmelzpunkt,[1]) der von mir beim Rohprodukt bei 75—81°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure bei 64—66°, also tiefer, gefunden wurde; aus Benzol durch Gasolin gefällt, schmilzt der Ester nach Wislicenus bei 74—76°.

Fluorenoxalester zeigt ähnliche Tautomerie-Erscheinungen wie Acetessigester oder Acetylaceton. Hiezu kann aber die einseitige Beeinflussung der Methingruppe durch den negativen Rest $COCO_2R$ doch nicht genügen, sondern auch von der andern Seite her, also vom Fluorenrest, muss eine negative Einwirkung angenommen werden.

$CH_3 — COCO_2R$	Brenztraubensäure-Ester	} geben keine Enolreaktion.
$CH_3 — CH_2 — COCO_2R$	Propionylameisensäure-Ester	
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 — COCO_2R$	Isobutyrylameisensäure-Ester	
$C_6H_5 — CH_2 — COCO_2R$	Phenylbrenztraubensäure-Ester[2]) färbt sich mit $FeCl_3$ (blau), zeigt aber sonst, soweit bekannt, keine weitere Enolreaktion.	
$C_6H_5CO — CH_2 — COCO_2R$	Benzoylbrenztraubensäure-Ester[3]) färbt sich mit $FeCl_3$ (rot) und ist alkalilöslich.	

[1]) Über Enolisieren und Ketisieren beim Erhitzen vgl. Knorr, Studien über Tautomerie, A. 293/75, 88, 91 (1896).

[2]) Erlenmeyer jun., A. 271/180 (1892) erwähnt ausserdem nur Ketonreaktionen.

[3]) C. Beyer u. L. Claisen, B. 20/2182 (1887). Darstellung durch Kondensierung von Oxalsäure-Ester mit Acetophenon durch Na-Äthylat.

Diphenylenbrenztraubensäure-Ester = Fluorenoxalester

verhält sich ähnlich wie der letztgenannte.

In den Brenztraubensäurerest eingeführt, übt also der Diphenylenrest die gleiche enolisierende Wirkung aus wie Benzoyl, während Phenyl kaum merklich wirkt.

Das kann nur von den Residualaffinitäten herrühren, die sich im Fluoren nicht ganz absättigen. Vgl. S. 29.

Reduktion von Dibenzofulvenderivaten mit Aluminiumamalgam.

Benzalfluoren lässt sich durch Na in Amylalkohol zu Benzylfluoren reducieren:

Bei Cinnamylidenfluoren erhält man auf diesem Weg nur Schmieren.

Zinkstaub und Eisessig, mit oder ohne SO_4H_2, ist absolut ohne Einwirkung auf die Doppelbindung dieser Kondensationsprodukte.

Dagegen führt in überraschender Weise die Anwendung von Aluminiumamalgam nach der Methode von H. Wislicenus[1]) bei der ganzen Körperklasse zu Reduktionsprodukten.

Nach Wislicenus ist Aluminiumamalgam — der Kürze halber mit Al Hg bezeichnet — ein vorzügliches neutrales

[1]) J. pr. 54/18 bezw. 48 (1896). „Über aktivierte Metalle (Metallpaare) und die Verwendung des aktivierten Aluminiums zu Reduktion in neutraler Lösung."

Reduktionsmittel. Während reines metallisches Aluminium Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich zersetzt, wirken Aluminiumspäne, auf denen durch Übergiessen mit $HgCl_2$-Lösung ganz geringe Mengen von metallischem Quecksilber, als ungleichmässig verteilter, oberflächlich anhaftender Überzug niedergeschlagen sind, ungemein heftig zersetzend auf Wasser ein. (Nach Wislicenus wirkt die „Contactcombination“ Aluminium, Quecksilber, Wasser, als elektrochemische Kette, geradezu als Umkehrung einer galvanischen Kette, indem sie elektrochemische Potentialdifferenzen (zwischen den Metallen) völlig ausnützt, um chemische Energie aus der fortlaufenden Umsetzung des Metalls, mit Wasser z. B., zu erzeugen.)

Eine Reihe von Körpern wird in ätherischer (alkoholischer etc.) Lösung mit AlHg und Wasser, durch den hiebei nascierenden Wasserstoff leicht und glatt reduziert,[1]) z. B. Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin, Oxalessigester zu Äpfelsäure-Ester. Leicht werden Ketone und Diketone angegriffen.

Kohlenstoffdoppelbindung wird hingegen nach Wislicenus nicht reduziert. — Er schreibt:[2]) „Dass aromatische Kerne dagegen bei noch so energischer Behandlung mit AlHg nicht hydrierbar sind, davon habe ich mich durch die erfolglosen Versuche mit Resorcin, Phloroglucin und anderen durch Natriumamalgam hydrierbaren aromatischen Verbindungen überzeugt. Aber selbst die sonst leicht hydrierbare Doppelbindung zwischen Kohlenstoff in offener Bindung scheint nicht beeinflusst zu werden, wie Versuche am Zimmtsäureester u. s. w. zeigten.“

Um so staunenswerter schien es uns, dass dieses immerhin nicht allzu energische Reduktionsmittel doch im stande war, in gewissen Fällen C = C-Doppelbindung zu reduzieren.

---

[1]) H. Wislicenus u. L. Kaufmann, B. 28/1323 (1895), B. 28/1983 (1895), B. 29/494 (1896), J. pr. 54/18 (1896).

[2]) l. c. S. 59, ähnlich auch S. 65.

Nachdem im Privatlaboratorium des Herrn Professor Thiele ein Halogenderivat der Indenreihe durch AlHg einen Kohlenwasserstoff geliefert hatte, der offenbar ein Reduktionsprodukt des ursprünglichen darstellte, wurde die Methode zunächst bei den Fluorenkondensationsprodukten versucht.

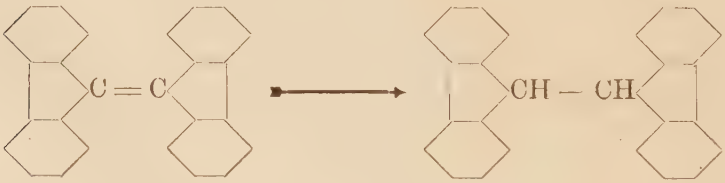
Benzalfluoren liefert in ätherischer Lösung mit AlHg und H_2O nach mehreren Tagen in guter Ausbeute Benzylfluoren, identisch mit dem durch Na in Amylalkohol erhaltenen. Ebenso wird Anisylidenfluoren zu Anisylfluoren, Furfural- zu Furfurylfluoren reduziert.

Cinnamylidenfluoren lagert nicht 4, sondern gleichfalls nur 2 Atome H an. Zwei hiebei entstehende Nebenprodukte werden später besprochen.

Entsprechende Inden-[1]) und Cyclopentadiën-[2]) Derivate verhalten sich analog.

Diphenylbutadiën[3]) $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ wird hingegen nicht im mindesten angegriffen, Anthracen gleichfalls wieder zurückgewonnen.

Die Vermutung, dass der Komplex des Fulvens die Reduzierbarkeit verursache, wurde dadurch bestätigt, dass auch Dibiphenylenäthen[4]) zum -äthan[5]) reduziert wird,

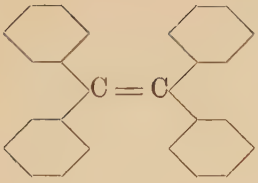


[1]) Nach Privatmitteilung der Herren Bühner und [2]) Albrecht.

[3]) Rebuffat, G. 15/107 (1885), 20/154 (1890). Thiele, A 306/198 (1899).

[4]) Vgl. Anm. 3 S. 17.

[5]) Durch Reduktion von Dibiphenylenäthen durch Na Hg dargestellt von de la Harpe u. Dorp, B. 8/1049 (1875), durch alkoholisches KOH, von Graebe u. Mantz, A. 290/243 (1896).



indessen das
Tetraphenyläthylen[1]) sich nicht verändert.

Nun ist es eine bekannte Thatsache, dass Äthylendoppelbindung in Kohlenwasserstoffen im allgemeinen durch die gewöhnlichen Reduktionsmittel, z. B. das kräftige NaHg, nicht reduziert wird, sofort aber in αβ-ungesättigten Carbonsäuren (oder Estern),[2])

$CH_3 - CH = CH - CH_3$ durch NaHg nicht reduzierbar,

$CO_2H - CH = CH - CO_2H$
$C_6H_5 - CH = CH - CO_2H$ } leicht reduzierbar.

Hiebei ist die Nachbarstellung des Carboxyls von ausschlaggebendem Einfluss, wie namentlich Baeyers grundlegende Arbeiten über die hydrierten Phtalsäuren bewiesen.[3])

Die Doppelbindungen des Pentadiënringes üben also — auch im Fluoren — einen Einfluss auf die benachbarte Äthylen-Doppelbindung aus, welcher dem eines Carboxyls oder Carboxäthyls vergleichbar ist, ja sogar dem eines Carbonyls.

Während die C = O-Gruppe der Ketone im allgemeinen sehr leicht reduzierbar ist, fand Harries,[4]) dass höchst auffälliger Weise bei der Reduktion αβ-ungesättigter Ketone, nicht das Carbonyl, sondern die Äthylenbindung angegriffen wird, (wobei oft die kompliziertesten Nebenreaktionen, Kondensationen etc. eintreten). So liefert

---

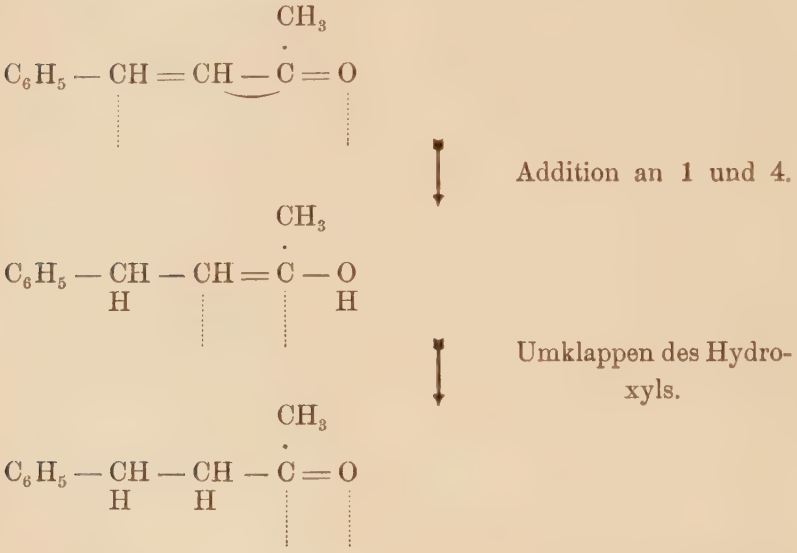
[1]) Gerade, wie sich Diphenylenmethan kondensiert, — Diphenylmethan nicht.
[2]) Vgl. Thiele, A. 306/101 (1899).
[3]) A. 269/171 (1892).
[4]) B. 29/380, 2121 (1896), B. 31/1806 (1898), B. 32/1315 (1899), A. 296/295 (1897).

$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH_3$ Benzalaceton

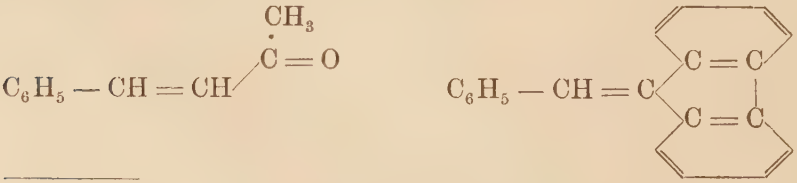
durch NaHg (oder AlHg)

$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3$ Benzylaceton.[1])

Thiele erklärt diese scheinbare Rollenvertauschung in der gleichen Weise wie die Reduzierbarkeit der $\triangle_1$-ungesättigten Säuren, überraschend einfach durch 1,4 Addition.[2])



Ich glaube, dass gerade in diesem Zusammenhang die Reduktion von Benzalfluoren zu Benzylfluoren durch AlHg ein gewisses Interesse besitzt. Denn die Analogie ist unverkennbar.

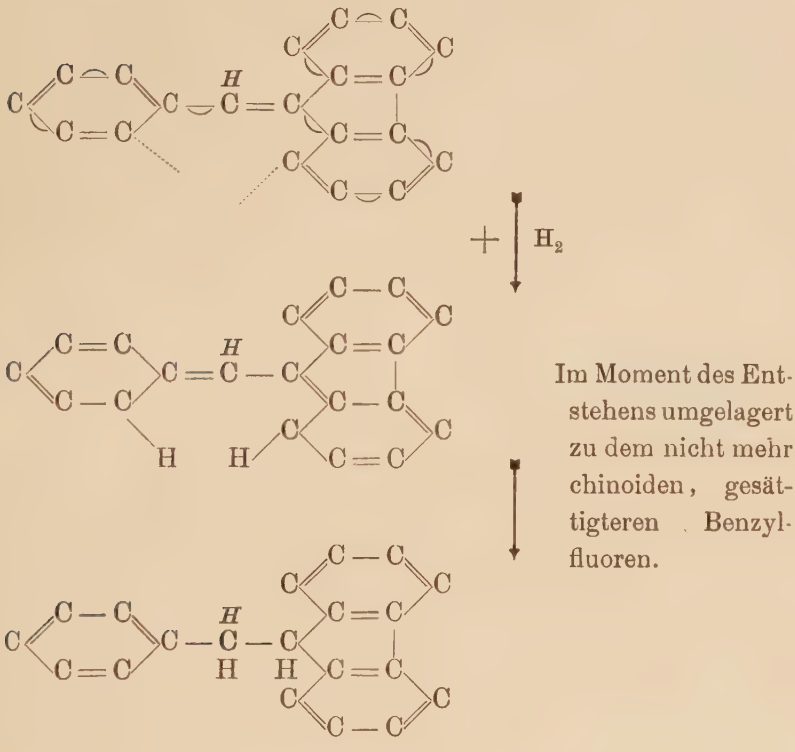


---

[1]) B. 29/380 (1896). Harries u. Eschenbach.

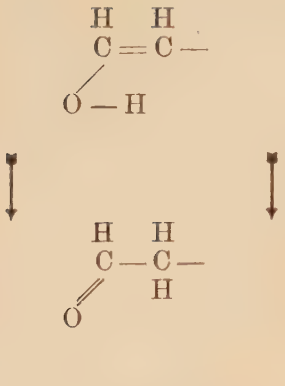
[2]) A. 306/99 (1899). Von Erlenmeyer jun. ausdrücklich anerkannt. A. 316/48 (1901).

Wahrscheinlich tritt auch hier eine Addition an den Enden des Doppelbindungssystems ein. Man kann sich dieselbe in verschiedener Weise vorstellen, wie eben die freien Partialvalenzen an verschiedenen Stellen auftreten können. Ich möchte eine möglichst einfache Configuration herausgreifen.

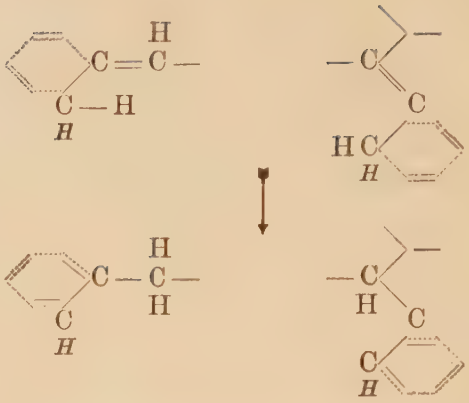


Diese Umlagerung des chinoiden Typus ist durchaus analog dem Umklappen des Hydroxyls. Rein äusserliche Unterschiede sind:

1. Dass hier, 1,6 Addition (nicht 1,4) vorliegt,
2. Dass infolge der 4-Wertigkeit des Kohlenstoffatoms und der Zugehörigkeit zu einem Ringkomplex die Doppelbindung sich durch eine längere Kette hin verschiebt.



Umklappen des Hydroxyls neben Doppelbdg.

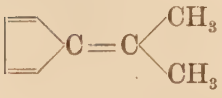


Umklappen des chinoiden Typus beim Dihydrobenzalfluoren.
Benzolseite. Fluorenseite.

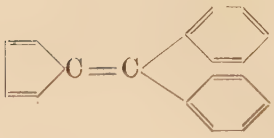
Die neu auftretenden Valenzen erzeugen hier eine direkte Bindung (C = O), dort eine neue Doppelbindung im Ring unter gleichzeitiger Verschiebung der alten, somit das Gleiche auf einem Umweg.

Al Hg reduziert:

Diphenylbutadiën nicht,[1])



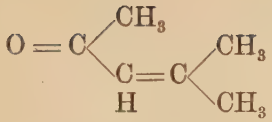
Dimethylfulven nicht,[2])



Diphenylfulven leicht,[3])

---

[1]) Experimenteller Teil.
[2]) Privatmitteilung von H. Balhorn.
[3]) Privatmitteilung von H. Albrecht.

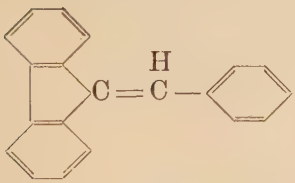


Phoron leicht.[1])

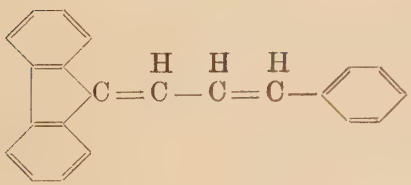
Während also zwei Phenylreste an den Enden des Systems Reduzierbarkeit der Doppelbindung absolut nicht hervorrufen, vermag dies der Cyclopentadiënring zu thun, wenn er von einer aromatischen Gruppe auf der andern Seite der Doppelbindung unterstützt wird.[2]) Carbonyl ist hingegen allein schon stark genug, um eine benachbarte Äthylenbindung durch AlHg reduzierbar zu machen.

Fluoren[3]) verhält sich, soweit bekannt, wie das Cyclopentadiën:

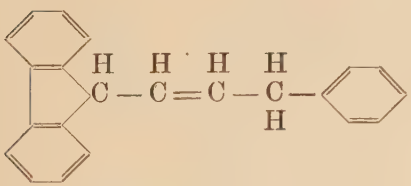
AlHg reduziert:



Benzalfluoren (und ähnliche Körper) leicht,



Cinnamylidenfluoren leicht,



$\triangle_2$ Dihydrocinnamilidenfluoren (88°) nicht.

---

[1]) Harries, B. 29/383 (1896), A. 296/308 (1897). Es entsteht nicht das um 2 H, sondern unter Verdoppelung des Restes ein nur um 1 H reicheres Produkt. Siehe S. 60. Hier gleichgültig.

[2]) Analog ist das Verhältnis von Essigester zu Phenylessigester.

[3]) Experimenteller Teil.

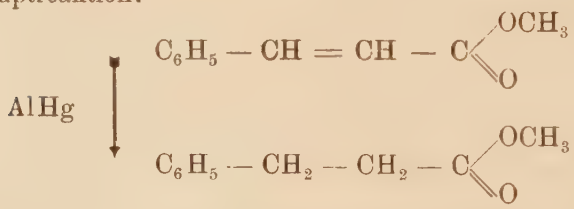
Wenn die Reduktion der Fulvenderivate der Reduktion ungesättigter Ketone (nach Harries) vergleichbar sein soll, so ist sicher zu erwarten, dass auch die Carboxäthylgruppe eine benachbarte Doppelbindung nicht nur durch Na Hg, wie längst bekannt, sondern auch durch Al Hg, reduzierbar macht.

Denn an Stärke der negativen Wirkung wird doch die Carboxäthylgruppe hinter dem Cyclopentadiënring nicht allzusehr zurückbleiben.

Dies erschien mir so gewiss, dass ich Wislicenus' Angabe, Zimmtsäureester und analoge Substanzen seien durch Al Hg nicht reduzierbar, für experimentell irrtümlich hielt, und nachprüfte.

Thatsächlich fand ich, dass sich Zimmtsäuremethylester in ätherischer Lösung durch Al Hg bei gewöhnlicher Temperatur binnen 3—4 Tagen leicht zu Hydrozimmtsäuremethylester reduzieren lässt. (Ausbeute ca. 55—65% Rohprodukt). Daneben entstehen zwei Körper in geringerer Ausbeute, von denen später noch die Rede sein wird.

Hauptreaktion:



Der rohe Hydrozimmtsäure-Ester wurde durch Oxydation mit $KMnO_4$ von noch beigemengtem Zimmtsäureester befreit, und so in reinem Zustand durch Siedepunkt, gesättigtes Verhalten und Analyse identifiziert. Zur Sicherheit wurde er dann noch zu Hydrozimmtsäure verseift.

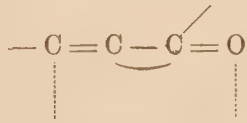
Benzalmalonester[1]) wird zu Benzylmalonester reduziert, der durch Verseifung identifiziert wurde.

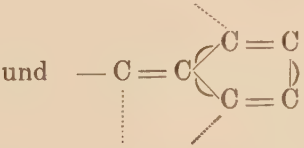
[1]) Cinnamylidenmalonester wird gleichfalls angegriffen, doch gelang es nicht, die Reduktionsprodukte zu fassen.

Dass Wislicenus die eintretende Reduktion übersah, erkläre ich mir dadurch, dass er vielleicht die $KMnO_4$-Reaktion, die ja sehr intensiv auftritt, nicht einer Verunreinigung, sondern der Substanz selbst zuschrieb, oder wahrscheinlicher, dass er die Reduktion nicht in Äther, sondern vielleicht in Alkohol und unter Erhitzen versuchte. Dabei dürfte dann Verseifung (durch $Al(OH)_3$) eingetreten sein. Aluminiumsalze resp. die freien Säuren, welche in Al-Salze übergehen können, werden aber durch AlHg nicht mehr reduziert (da sie unlöslich ausfallen), was Wislicenus selbst andernorts[1]) angab, und wovon ich mich auch durch eigene Versuche überzeugte.

Bei der wohl gelungenen Reduktion von Oxalester zu Äpfelsäureester hat Wislicenus auch eine ätherische Lösung angewendet.

Die Reduktionsgeschwindigkeit bemisst sich nach Stunden und nach Tagen und ist scheinbar für die gefärbten Kohlenwasserstoffe grösser als für Zimmtester. Sie ist wohl ein annäherndes Mass für die relative Stärke der negativen Gruppe.

Die Analogie von  (in Ketonen und Estern)

und 

zeigt sich aber nicht nur im Verlauf der Hauptreaktion, sondern auch durch die Entstehung entsprechender Nebenprodukte bei der Reduktion.

So erhielt Wislicenus bei der Reduktion von Benzil zwei Hydrierungsprodukte,[2]) deren Mengenverhältnis je nach der Dauer des Reaktionsverlaufes verschieden war.

---

[1]) J. pr. 54/52, 65 (1896).

[2]) l. c. S. 62.

Harries[1]) beschreibt eine grosse Zahl von Reduktionsprodukten ungesättigter Ketone, die dadurch entstehen, dass nur 1 H sich anlagert und der Rest sich verdoppelt, ähnlich wie bei der Pinakonbildung. Beispielsweise entsteht so aus Benzalaceton (neben Benzylaceton)[2])

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 - CO - CH_3 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 - CH - CH_2 - CO - CH_3 \end{array}$$

4,5 Diphenyl-Octandion 2,7.

Harries und Eschenbach stellten nicht nur die Konstitution dieses und ähnlicher Körper sicher, sondern wiesen auch direkt nach, dass sie nicht etwa durch Anlagerung eines reduzierten Moleküls an ein unverändert gebliebenes entstanden sein konnten.[3])

Bimolekulare Körper solcher Art, resp. deren Umwandlungsprodukte, entstehen als Neben- oder Hauptprodukte je nach der Art[4]) der angewendeten ungesättigten Ketone und des Reduktionsmittels.

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \quad\quad > C = CH - CH = CH - C_6H_5 \\ C_6H_4 \end{array}$$

Cinnamylidenfluoren liefert nun bei der Reduktion neben dem

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \quad\quad > CH - CH = CH - CH_2 - C_6H_5 \\ C_6H_4 \end{array}$$

Dihydrokörper[5])

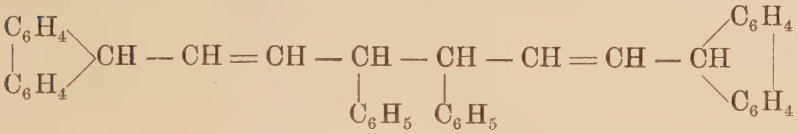
in geringer Menge zwei Kohlenwasserstoffe, deren Analysen auf eine lediglich um 1 H reichere Formel stimmen. Smp. 160/1° bezw. 252° (unkorr.).

Die Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen den aus dem hohen Schmelzpunkt gezogenen Schluss, dass zwei Reste zusammengetreten sind, wenigstens für den Kohlenwasserstoff vom Smp. 160/1°.

---

[1]) Siehe S. 49 Anm. 4.
[2]) B. 29/383 (1896).
[3]) B. 29/2121 (1896).
[4]) Harries u. Hübner, A. 296/307 (1897).
[5]) Siehe S. 66 ff.

Beim andern verhinderte die Unlöslichkeit jede Untersuchung. Wenn auch ein Konstitutionsbeweis nicht erbracht werden kann, und die Zahl der Möglichkeiten für das Zusammentreten der zwei einwertigen Reste eine grosse ist, halte ich doch schon infolge der Analogie mit den ungesättigten Ketonen für das „Monohydrocinnamylidenfluoren“ Smp. 160°/1 die Formel eines



1,6 Difluoryl-, 3,4 Diphenyl-, $\triangle_{1,5}$ -Hexadiën für die wahrscheinlichste, worin, verglichen mit dem Diphenyloctandion von Harries, die Fluorenreste die Stelle der Acetylreste einnehmen.

(Welcher Art die Isomerie der beiden hochschmelzenden Körper ist, muss völlig unentschieden bleiben).

Bei Benzalflouren und den übrigen Fluorenderivaten, wurden solche bimolekulare Produkte nicht aufgefunden.

Bei Benzalmalonester und Cinnamylidenmalonester treten höher schmelzende Nebenprodukte auf, sie wurden aber wegen der geringen Ausbeuten und der komplizierten Reaktionsmöglichkeiten nicht weiter beachtet. Dagegen wurden in dem einfacheren Falle des Zimmtsäuremethylesters die zwei entstehenden höher schmelzenden Hydroester (73° und 175°) die in Ausbeuten von circa 4% bezw. 8% (an reinem Produkt) erhalten werden, näher untersucht. (Die Ausbeute ist bei niederer Temperatur und geringer Konzentration am günstigsten.)

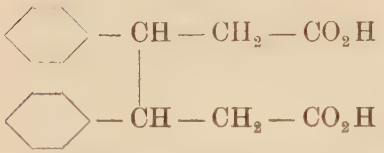
Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der beiden gesättigten Ester, sowie die Analyse der beiden daraus erhaltenen Säuren, Smp. 170 und circa 270° ergeben die nur um ein Wasserstoffatom reichere, verdoppelte Formel.

(Zimmtsäure-Methylester $C_9H_8O_2$)
Reduktionsprodukte $(C_9H_9O_2)_2$.

Die weitere Untersuchung wurde an dem in besserer Ausbeute erhaltenen Ester Smp. 175° und der zugehörigen Säure

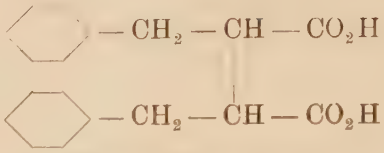
vorgenommen. Hiebei galt es, abgesehen von Stereoisomerie, zwischen drei Formeln zu unterscheiden:

1.



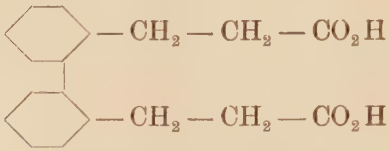
βγ-Diphenyl-Adipinsäure

2.



s-Dibenzyl-Bernsteinsäure

3.



oo- (event. pp-) Diphenyl-Dipropionsäure.

Die gewöhnlichen Oxydationsmittel versagten, indem sie teils nicht angriffen, teils völlig zerstörten. Die Kalischmelze bei 200—300° lieferte aber ein unzweideutiges Resultat: es entstand unter H-Entwicklung eine reichliche Menge Benzoësäure und etwas Essigsäure.

Formel 3, von vorne herein die unwahrscheinlichste, hätte o- bezw. p-Diphensäure liefern müssen, weiterhin eventuell Phtalsäuren. Bei Formel 2 ist die Bildung der Essigsäure nicht verständlich. 1 steht dagegen mit der Zersetzung gut im Einklang. Ein Versuch durch Na eine intramolekulare Acetessigestersynthese nach Dieckmann[1]) herbeizuführen und durch das eventuell entstehende Cyclopentanderivat die Adipinsäureformel weiter zu stützen, wurde einstweilen unterlassen, im Hinblick darauf, dass v. H. Stobbe[2]) die s-Dibenzylbernsteinsäuren (aus Dibenzalbernsteinsäure) bearbeitet werden, so dass durch Vergleich mit diesen die andere Formel indirekt definitiv zu beweisen sein wird.

[1]) B. 27/102 (1894).

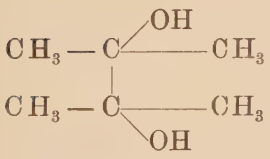
[2]) Verh. d. dtsch. Natf. u. Ärzte 1899. S. 88. C. 1900. II. 562.

Durch mehrstündiges Kochen mit Acetylchlorid im Überschuss[1]) erhält man ein gemischtes Anhydrid, dessen Analyse auf die Formel $(C_9H_8O)_2O \cdot (C_2H_3O)_2O$ stimmt und das im Anhang erörtert wird. (Seite 75). Dieses gibt allmählich von selbst, schnell beim Erhitzen auf ca. 150°, Essigsäure-Anhydrid ab und geht in ein anderes (wahres?) Anhydrid über.

Durch Essigsäureanhydrid und CO_3Na_2, nach der Methode von Oddo und Manuelli,[2]) erhält man Spuren eines Anhydrids.

Die Säure Smp. 170° ist voraussichtlich stereoisomer mit der vorigen. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.[3])

Im vorstehenden wurde der Nachweis versucht, dass solche wasserstoffärmere, bimolekulare Produkte neben den normalen Hydrierungsstufen in gleicher Weise bei der Reduktion ungesättigter Ketone, Fulvenderivate und Säureester entstehen. Man kann, wie schon angedeutet, darin einen der Pinakonbildung analogen Vorgang erblicken, mit dem Unterschied, dass hier 1,2 Addition, dort 1,4 Addition zu Grunde liegt;[4]) das Wesentliche an der Sache ist die Anlagerung von nur einem Wasserstoff unter Eintritt einer neuen, einfachen C—C-Bindung.



Gesättigte Ketone, wie Aceton liefern infolge 1,2 Addition

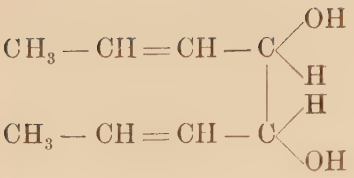
Pinakone; entsprechend gesättigte Aldehyde.

[1]) Nach Anschütz, B. 10/325 (1877).

[2]) G. 26 II. 477 (1896). Atti d. R. Acad. dei Lincei (5) II. 264 (1896).

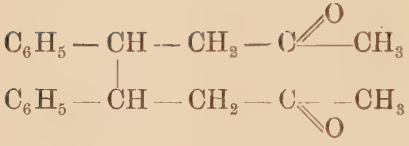
[3]) Auffällig, aber wohl nur ein Zufall, ist, dass das äussere Verhalten der beiden Säuren und ihrer Ester (Schmelzpunkt etc.), dem der α- und δ-Truxillsäure sehr ähnlich ist. Vgl. experimentellen Teil S. 156.

[4]) Nach Thieles Theorie tritt bei gleichartiger Bindung C = C — C = C stets 1,4 Addition ein, bei ungleichartiger, C = C — C = O, je nach der Natur der Addenden eventuell 1,2 Addition, sei es an die eine oder andere Doppelbindung. Thiele, A. 311/249 (1900). Die Carbonyl-Doppelbindung der Ketone trägt einen der Äthylenbindung C = C viel gleichartigeren Charakter als das reaktionsfähigere Carbonyl der Aldehyde.



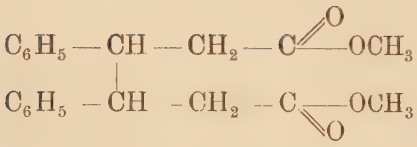
Ungesättigte Aldehyde bilden Pinakone gleichfalls in 1 und 2[1])

Crotonaldehydpinak. (Charon.)



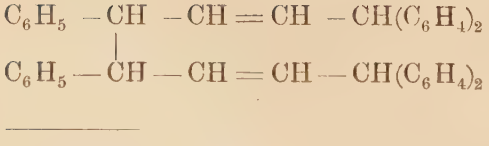
Ungesättigte Ketone dagegen, wie Benzalaceton, reagieren in 1 und 4, — mit darauffolgendem Umklappen.

Diphenyloctandion. (Harries.) Vgl. S. 56.



Ungesättigte Ester, wie Zimmtsäure-Ester, liefern durch 1,4 Addition und Umklappen bimolekulare Produkte,

$\beta\gamma$-Diphenyladipinsäure-Ester,



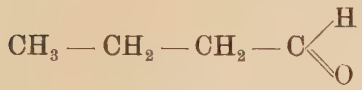
Fulvenderivate, wie Cinnamylidenfluoren, durch Addition an den Enden des Systems entsprechende Körper.

Difluoryl-diphenylhexadiën.

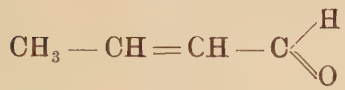
[1]) Von Thiele, A. 311/249 (1900), ausführlich erörtert.

Bei dieser Gelegenheit ist der Beobachtung Charons[1]) zu gedenken, dass die bei der Darstellung der Pinakone erhaltenen Ausbeuten in direkter Abhängigkeit vom elektronegativen Charakter des Moleküls stehen.

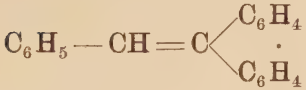
Dem Beispiel, dass gesättigte Aldehyde wie



kaum Pinakone bilden, ungesättigte wie



aber reichlich, möchte ich die Thatsche vergleichen, dass



Benzalfluoren keine merkliche,

Cinnamylidenfluoren (um eine alipatische Doppelbindung reicher) eine erhebliche Ausbeute an Pinakon-ähnlichen Produkten liefert.

Somit ist die von Wislicenus gegebene Zusammenfassung über die Wirkungsweise von AlHg einstweilen folgendermassen abzuändern, resp. zu ergänzen. „AlHg reduziert aliphatische C = C-Doppelbindung, wenn diese einem Ester- oder Keton-Carbonyl benachbart ist, ebenso auch, wenn sie direkt an einem Pentadiënring haftet, — vorausgesetzt, dass sie auf der andern Seite einen aromatischen Rest trägt. Letztere Beschränkung fällt für Ester vielleicht, für Ketone sicher fort.“

Anlässlich der Reduktion der Hydrophtalsäuren spricht Baeyer den Satz aus:[2]) „Alles weist darauf hin, dass die

[1]) C. r. 128/736 (1899).
[2]) A. 269/174 (1892).

Reduktion mit Wasserstoff in statu nascendi ein Vorgang ist, bei dem die Elektrizität eine hervorragende Rolle spielt."

Für die Wirkung der Metallpaare, speziell des AlHg werden von H. Wislicenus[1]) sicher mit Recht elektrochemische Vorgänge angenommen.

Wenn nun gewisse reine Kohlenwasserstoffe dank besonderen, ungesättigten Gruppierungen dieser elektrochemischen Einwirkung ebenso zugänglich sind, wie Körper mit ausgesprochen negativem Charakter, etwa Carbonsäureester, so braucht man sich, glaube ich, nicht zu scheuen, in dem Ausdruck „negatives Radikal" für ungesättigte Komplexe irgend einer Art eine stete Erinnerung an elektrische Vorgänge zu erblicken (freilich nicht im dualistischem Sinn).

Der Wert der Erkenntnis, dass „negativ" und „reaktiv"[2]) im wesentlichen dasselbe bedeuten, wird dadurch nicht geschmälert.

Schiebung einer Doppelbindung im Dihydro-Cinnamylidenfluoren.

Durch die Arbeiten Fittigs[3]) und Baeyers[4]) u. a. ist allgemein bekannt, dass sich βγ-ungesättigte Säuren durch Alkali in αβ-ungesättigte umlagern lassen.

$$R—CH=CH—CH_2—CO_2H \longrightarrow R—CH_2—CH=CH—CO_2H$$

Derselbe Vorgang findet auch bei einer Reihe von Laktonen statt.[5])

Thiele führt diese anziehende Wirkung des Carboxyls bezw. Carbonyls auf die allgemeinere Erscheinung zurück, dass Systeme von Doppelbindungen überhaupt die Neigung haben,

---

[1]) J. pr. 54/18 (1896).

[2]) Vgl. Vorländer, B. 34/1632 (1901).

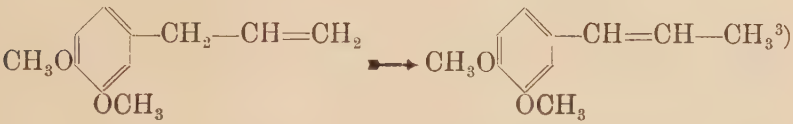
[3]) A. 283/47 (1894), A. 293/308 (1896) und vorhergehende, A. 216/171 (1883), A. 227/31 (1885), B. 20/414 (1887).

[4]) A. 251/267 ff. (1889), 258/7, 17, 165 (1890), 269/157 (1892).

[5]) Thiele u. Mayr, A. 306/190 (1899). Thiele u. Strauss, A. 319/149, 166 (1901).

in eine möglichst gesättigte Form, d. i. eine Reihe conjugierter Bindungen überzugehen [1])

Dieselbe gegenseitige Anziehung von Doppelbindungen findet er auch bei der Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol, etc. wieder.[2])

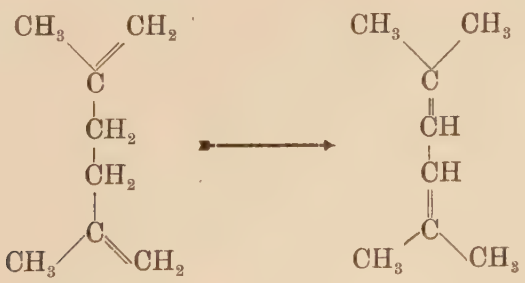


[3])

Dass auch Kohlenwasserstoffe bei entsprechender Konstitution diesen Übergang zeigen, ist nach Thieles Theorie unbedingt zu verlangen; doch war bis vor kurzem kein Fall näher bekannt.

Es ist z. B. nicht untersucht, ob sich durch alkoholisches KOH Iso-Allylbenzol umlagern lässt zu Allylbenzol.

Favorskys[4]) Arbeiten über Umlagerung durch weingeistiges Kali beziehen sich hauptsächlich auf substituierte Acetylene. Der von ihm konstatierte Übergang von



Diisobutenyl in Diisocrotyl

[1]) A. 306/119 (1899).
[2]) A. 306/126 (1899).
[3]) B. 27/2580 (1894), B. 27/2455, B. 23/1165 (1890).
[4]) J. pr. Ch. 44/208 (1891).

ist deshalb hier nicht völlig einschlägig, weil dabei beide Doppelbindungen wandern, und die Versuchbedingungen ganz andere als für die Umlagerung der Säuren waren. (Erhitzen im Einschlussrohr auf 180°).

Favorsky kommt übrigens empirisch[1]) zu dem Schluss, dass das Streben der Kohlenwasserstoffmoleküle, Methylgruppen anzusammeln und Kohlenstoffbindungen zu konzentrieren, als die Ursache jener Umwandlungen zu betrachten sei.

Erst in jüngster Zeit wurde bei Kohlenwasserstoffen eine Schiebung der Doppelbindung — analog wie bei Säuren — konstatiert.

Nachdem die Arbeiten von Thiele und Straus[2]) zu der Entdeckung geführt hatten, dass alkalische Amine, (Diäthylamin, Piperidin) gerade wie NaOH schiebend auf die Doppelbindung (von Laktonen) wirken, war eine ungezwungene Erklärung für die von Thiele konstatierte Thatsache gefunden, dass das bei der erschöpfenden Methylierung von Piperidin entstehende Piperylen nicht Divinylmethan, sondern Methylbutadiën ist.[3])

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{N(CH_3)_3} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Dieselbe Ursache[3]) hat nach Thiele und Straus die von Willstätter beobachtete Wanderung einer Doppelbindung bei der Darstellung des Cycloheptadiëns.[4])

Hier wie dort geht die Umlagerung schon im Moment des Entstehens vor sich, so dass der labile Kohlenwasserstoff nicht zu fassen ist. Ein gewisses Interesse dürfte infolgedessen ein analoger Fall besitzen, wenn stabile und labile Modifikation existenzfähig sind.

---

[1]) l. c. 237.
[2]) A. 319/148 (1901).
[3]) F. Straus, Dissert., München 1901, und A. 319/228 (1901).
[4]) A. 317/214 (1901).

Dies wurde beim Dihydrocinnamylidenfluoren gefunden[1]) (anlässlich eines vergeblichen Kondensationsversuches).

Das Reduktionsprodukt des Cinnamylidenfluorens (mit AlHg), — $\triangle_2$-Dihydrocinnamylidenfluoren Smp. 88°, — lagert sich durch die Einwirkung von Na-Äthylat, in alkoholischer Lösung um, langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen.

Der neue Körper vom Smp. 82° hat die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Molekulargewicht, aber andere Eigenschaften, als der alte. Der niedrigere Schmelzpunkt konnte den Verdacht erwecken, dass lediglich ein unreines Produkt vorliege, was aber nicht der Fall ist. Der Schmelzpunkt eines Gemenges der beiden Körper liegt nicht in der Mitte, sondern viel tiefer, bei circa 70°.[2])

Der neue Kohlenwasserstoff bildet ein anderes Dibromid (Smp. 94°/6), als das Ausgangsmaterial, dem ein Dibromid vom Smp. 133° zugehört.

Eine weitere Differenz der Kohlenwasserstoffe besteht darin, dass der ursprüngliche unter keinen Umständen ein Pikrat zu bilden scheint, während der neue dies sehr leicht thut, so dass er nicht nur daran erkannt, sondern dadurch aus einem Gemenge auch quantitativ abgeschieden werden kann.

Eine geringe Menge Piperidin (das im Hinblick auf die von H. Dr. Straus angestellten Versuche angewendet wurde) bringt die gleiche Umlagerung hervor wie Äthylat; jedoch ist das Rohprodukt nie so rein (Smp. niederer) und kann auch durch Umkrystallisieren nicht völlig vom Ausgangsmaterial getrennt werden. Leicht gelingt dies aber auf dem Weg über das Pikrat.

Offenbar hat man bei der Umlagerung mit einem Gleichgewichtszustand zu rechnen, der für Piperidin[3]) schon durch

---

[1]) Vgl. S. 132.

[2]) Der aus dem Bromid oder Pikrat zurückerhaltene neue Kohlenwasserstoff zeigt den gleichen Schmelzpunkt 82°.

[3]) Zum Vergleich wurden gleiche Gewichtsmengen Na und Piperidin verwendet.

eine etwas geringere Menge des Umlagerungsproduktes repräsentiert wird.[1])

Die Annahme, dass das Cinnamylidenfluoren Wasserstoff in 1 und 4 addiert hatte, ist damit wahrscheinlich gemacht. Oxydative Sprengung der Doppelbindung könnte die Frage entscheiden, gelang aber bisher nicht befriedigend.

Dagegen wird obige Ansicht durch das Verhalten des zugehörigen Dibromids gestützt, das beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali unter Abspaltung von 2 BrH wieder in Cinnamylidenfluoren übergeht, (vgl. S. 120) (während das Dibromid des Umlagerungsprodukts bei der gleichen Behandlung verschmiert, siehe S. 136).

Von den drei denkbaren Formeln des Dibromids (siehe Tabelle S. 67) kann nur I. diese Reaktion in glatter Weise zeigen, II. müsste zu einem Allen führen, das sich wohl nicht glatt in das entsprechende Butadiën umlagern würde, III. aber müsste ein Acetylen liefern, da durch analoge Fälle bekannt ist, dass das mit * bezeichnete β-Bromatom mit einem α-Wasserstoff, nicht γ-Wasserstoff, austritt (wenn man vom Phenyl weg zählt).

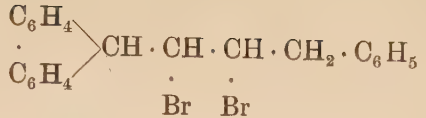
Formel 1) befähigt zu einer Verschiebung der Doppelbindung, sei es zum Fluoren- oder zum Phenylrest hin, Formel 2) und 3) dagegen lassen eine Umlagerung unmöglich erscheinen, da selbst für den Fall, dass gerade das andere Ende des Moleküls die stärkere Anziehungskraft ausübte, die Wanderung einer Doppelbindung über eine so grosse Entfernung hin, ($\gamma\delta$ — $\alpha\beta$,) theoretisch nicht zu begründen wäre, und experimentell in keinem analogen Fall beobachtet worden ist.

So muss 1) die primäre, 2) oder 3) die umgelagerte Form sein.

Ich halte Formel 2) für wahrscheinlicher, da die negative Wirkung des Fluorens, dem Carboxyl vergleichbar, grösser ist, als die des Phenyls. Doch lässt sich 3) nicht ganz sicher ausschliessen. Denn beim dritten Phenylcrotonlakton, oder Benzoyl-

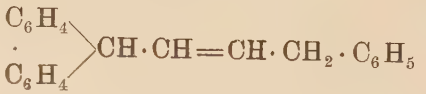
[1]) Bezüglich Gleichgewichtszustand vgl. Thiele u. Straus, A. 319/149, 166 (1901).

Reaktion I



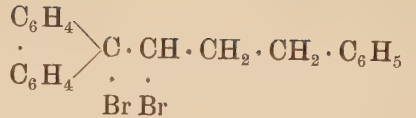
— 2 HBr

entspricht:

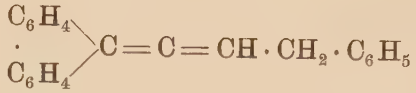


Formel 1)

II



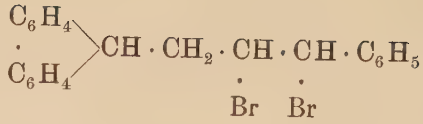
— 2 HBr



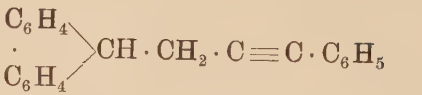
entspräche:

2)

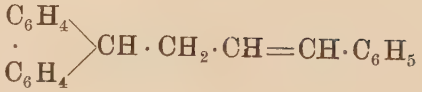
III



— 2 HBr

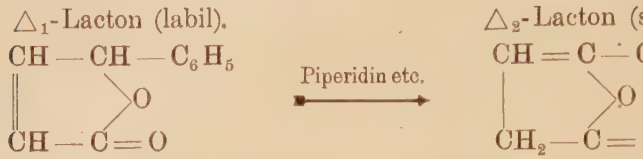


entspräche:



3)

propionsäurelakton, schiebt sich die Doppelbindung vom Carboxyl weg zum Phenyl hin.[1])



Bei der Phenylcrotonsäure spricht der Umstand, dass die $\triangle_2$-Säure durch NaOH nur zu 1% in die $\triangle_1$-Säure übergeht[1]) — umgekehrt wurde der Versuch nicht angestellt — dafür, dass auch hier die

αβ-ungesättigte Säure labil,	die βγ-Säure stabil ist[2])
$C_6H_5—CH_2—CH=CH—CO_2H$	$C_6H_5—CH=CH—CH_2—CO_2H$
(Smp. 65°)	(Smp. 86°)

Dies sind, so viel ich weiss, die beiden einzigen Fälle, in denen die $\triangle_1$-Verbindungen nicht stabiler erscheinen. Immerhin ist es denkbar, dass auch der in Frage stehende Kohlenwasserstoff sich diesen Ausnahmen anreiht.

Auffälligerweise ist der Schmelzpunkt des umgelagerten Kohlenwasserstoffs niederer, als der des primären, während dies bei den ungesättigten Säuren[3]) und Laktonen durchaus umgekehrt ist.

Jedenfalls ist aber ersichtlich, dass man auch bei gewissen ungesättigten Kohlenwasserstoffen doppelte Bindungen nach gleichen Gesetzen verschieben kann, wie bei ungesättigten Säuren etc.

Während Benzalmalonester (und ähnliche Körper) CNH[4]) und Diazoessigester[5]) anlagern, thut dies p-Methoxybenzalfluoren nicht. Vielleicht sind wahre Fulvenderivate reaktionsfähiger.

[1]) Thiele u. Sulzberger, A. 319/205 (1901).
[1]) Fittig, A. 283/297 (1894), A. 299/10 (1898).
[2]) Thiele u. Sulzberger, A. 319/199. (1901.)
[3]) Fittig, A. 283/56 (1894).
[4]) Über Anlagerung von CNH an Doppelbindung bei Anwesenheit negativer Radikale: vgl. Bredt u. Callen, A. 293/338 (1896).
[5]) Über die Anlagerung von Diazoessigester bei Anwesenheit negativer Radikale: Buchner; besonders: B. 21/2673 (1888), B. 28/221 (1895), A. 273/222 (1893).

Zusammenfassung.

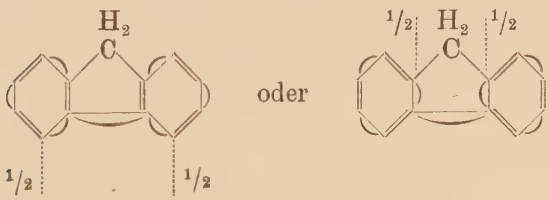
Das Ergebnis der Arbeit ist folgendes:

I. Wie im Cyclopentadiën, so sind auch im Fluoren, als dem Dibenzocyclopentadiën, die Methylenwasserstoffe beweglich, freilich in geringem Grad.

A. Diese Acidificierung zeigt sich ausser in der schon bekannten Fähigkeit, ein Kaliumsalz zu bilden, durch die Kondensationsfähigkeit mit Carbonsäureestern und gewissen aromatischen Aldehyden, ferner durch die Möglichkeit der Benzylierung nach dem Nef'schen Verfahren.

B. Sie hat ihre Ursache darin, dass die beiden Doppelbindungen des Cyclopentadiënrings trotz der Zugehörigkeit zu Benzolringen einen Teil ihres aliphatischen Charakters bewahrt haben, da dank dem verzweigten Kohlenstoffgerüst des Fluorens die gegenseitige Absättigung der Residualaffinitäten unvollständig ist.

Das Bild des Fluorens im Sinne der Thiele'schen Theorie der Partialvalenzen ist



Die somit geforderte schwache Additionsfähigkeit lässt sich durch die Existenz des Barbier'schen Bromfluorendibromids beweisen.

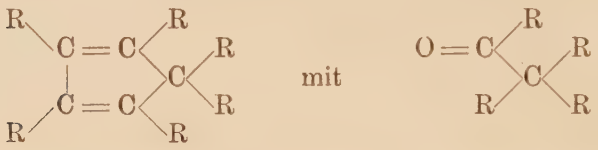
II. Die Aktivität der C = C-Doppelbindung (Residualaffinität) äussert sich im (Cylopentadiën resp.) Fluoren nicht nur durch die Acidificierung des Methylens, sondern auch:

1. durch den chromophoren Charakter,
2. durch die stark enolisierende Wirkung,

3. durch die Fähigkeit, eine direkt anhaftende aliphatische Doppelbindung unter gewissen Voraussetzungen durch AlHg reduzierbar zu machen, und die Entstehung Pinakon-ähnlicher Reduktionsprodukte zu begünstigen,
4. durch die Anziehung anderer Doppelbindungen (Umlagerung, durch Schiebung der Doppelbindung).

Alle diese Wirkungen verursacht meist in stärkerem Grad auch die Carbonylgruppe, was im übrigen allgemein bekannt ist, für Punkt 3 aber noch nachzuweisen war: durch Hinweis auf die Reduktion der ungesättigten Ketone (Harries) und eigene flüchtige Versuche an ungesättigten Estern.

In sämtlichen Punkten tritt die Analogie von



zu Tage und dürfte einen weiteren Beweis bilden für die ganz allgemeine qualitative Gleichwertigkeit der Doppelbindung zwischen C = C und C = O.

Anhang.

Über Pikrate aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Zur Charakterisierung der Fluorenkondensationsprodukte wurden einige Pikrate dargestellt. Dabei fiel auf, dass das Cinnamylidenfluoren nicht 1, sondern 2 Moleküle Pikrinsäure aufgenommen hatte, was meines Wissens vorher noch bei keinem Kohlenwasserstoff konstatiert wurde. (Auch wenn man auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff nur 1 Molekül Pikrinsäure anwendet, bildet sich das Produkt mit 2 Molekülen Pikrinsäure, aber in geringer Ausbeute und sehr unrein.)

Es lag sehr nahe, dieses Verhalten auf das Vorhandensein von zwei aliphatischen Doppelbindungen im Cinnamylidenfluoren zurückzuführen. $\triangle_1$-Dihydrocinnamylidenfluoren bildet denn auch normaler Weise ein Pikrat mit nur 1 Molekül Pikrinsäure, wie es auch nur mehr eine aliphatische Doppelbindung enthält.

Wenn die Anschauung betreffs Zusammenhang von Doppelbindung und Pikratbildung richtig ist, so muss auch Diphenylbutadiën 2 Moleküle Trinitrophenol aufnehmen.

Das Pikrat wurde von Thiele und Schleussner zwar zur Abscheidung des Diphenylbutadiëns aus alkoholischer Lösung benützt,[1]) doch konnte mangels stimmender Analysen keine Formel für dasselbe angegeben werden. Offenbar war der Überschuss angewendeter Pikrinsäure nicht gross genug, als dass sich 2 Moleküle anlagern hätten können.

Mit 2 Molekülen Pikrinsäure erhält man aus Essigäther[2] thatsächlich ein sehr reines Pikrat, das 2 Moleküle Pikrinsäure aufgenommen hat, wie die Analyse auch hier beweist.

Während Benzalfluoren ein normales Pikrat bildet, liefert Benzylfluoren keines mehr. Aber nicht nur das Vorhandensein der Doppelbindung, sondern auch der Ort derselben ist von Einfluss: $\triangle_2$-Dihydrocinnamylidenfluoren bildet im Gegensatz zur $\triangle_1$-Verbindung kein Pikrat. Siehe Tabelle S. 72.

Diese Beobachtung veranlasste mich, im Handbuch von Beilstein (II. Teil) nach Angaben zu suchen, aus denen sich über den Zusammenhang von Doppelbindung und Pikratbildung bei aromatischen Kohlenwasserstoffen etwas entnehmen lassen könnte. Siehe Tabelle S. 73.

---

[1]) A. 306/199 (1899).

[2]) Zur Darstellung der Pikrate haben sich hydroxylfreie Lösungsmittel (Essigäther, Chloroform) in manchen Fällen besser bewährt, als Alkohol. Wesentlich dürfte sein, eine Flüssigkeit zu wählen, in welcher Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure annähernd gleiche Löslichkeit zeigen. Dann kann man umkrystallisieren, ohne Zerfall befürchten zu müssen.

$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}CH \cdot C_2H_5$		
$C_6H_4 \cdot C_6H_4 \rangle C{=}CH \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_5$	$C_6H_4 \cdot C_6H_4 \rangle C{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	$C_6H_4 \cdot C_6H_4 \rangle CH \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
	$C_6H_4 \cdot C_6H_4 \rangle C{=}CH \cdot C_6H_5$	$C_6H_4 \cdot C_6H_4 \rangle CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
addieren 2	1	0 Moleküle Pikrinsäure.

Angaben im Handbuch von Beilstein.

Pikrat bilden:	Kein Pikrat bilden:
Benzol,	(ausdrücklich konstatiert.)
Tetra-, Penta-, Hexamethylbenzol,	
Naphtalin u. Substitut-Produkte,	Dihydronaphtalin, α-Tetrahydronaphtalin, Hexahydronaphtalin.
Anthracen,	Dihydro-Anthracen.
Dimethyl-, Tetramethyl-, Phenyl-Anthracen u. Hydrüre	
Fluoranthen u. Dihydrür.	
Acenaphtylen u. Dihydrür.	
Pyren,	Hexahydropyren.
Hexamethylstilben,	
Diphenyldiphenylenäthylen,	
Dibiphenylenäthylen,	Dibiphenylenäthan,
	Tetraphenyläthan,
Fluoren,	Phenylfluoren, Tolylfluoren.
Binaphtyle,	
Dinaphtylmethan,	Ditolylmethan,
Benzylnaphtalin (α u. β).	Bisphenylphenylenmethan,
	$\begin{matrix} C_6H_5-C_6H_4 \\ C_6H_5-C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$
	p-Benzyldiphenyl,
	p-Diphenylbenzol,
	α- u. β-Dibenzylbenzol,
	Dibenzyltoluol,
	m-Methyltriphenylmethan.

Dies sind die wenigen Fälle,[1]) in denen Beilstein die Nichtexistenz von Pikraten ausdrücklich konstatiert. Von den zahllosen pikratbildenden Kohlenwasserstoffen habe ich nur einige zum Vergleich daneben gestellt. Hieraus ist nicht viel zu ersehen.

Wenn man aber auch die Fälle in Betracht zieht, in denen ein Pikrat einfach nicht erwähnt ist, ohne dass die Unfähigkeit zur Pikratbildung direkt behauptet ist, so sieht man, dass im grossen und ganzen eben doch nur von gewissen aromatischen Kohlenwasserstoff-Klassen Pikrate bekannt sind.

A. Pikrate sind bekannt	B. Kein Pikrat ist bekannt (Existenz jedoch nicht ausgeschlossen)
bei	bei
1. Benzol und allen Kohlenwasserstoffen mit condensierten Kernen wie Naphtalin, Anthracen etc.	1. Hydrierten Ringen: Hydrobenzole, Hydronaphtaline. Mit Ausnahme einiger hoch molekularer Kohlenwasserstoffe (substituierte Hydroanthracene).
2. Bei einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche eine aliphatische Doppelbindung direkt neben einem aromatischen Ring besitzen (Hexamethylstilben).	2. Bei Kohlenwasserstoffen, welche mehrere Phenyle direkt oder durch gesättigte aliphatische Ketten verbunden enthalten wie Diphenyl, Diphenylmethan, -äthan, Poly-Phenylbenzole, Phenylfluoren. (Vgl. A. 3.)
3. Bei mehrkernigen Naphtyl- und Anthracenderivaten, wie Dinaphtyl, Phenylanthracen. (Vgl. B. 2.)	3. Bei aliphatischen — auch ungesättigten — Kohlenwasserstoffen.

[1]) Dass mir einige weitere bei der Durchsicht entgingen, ist wohl möglich.

Leider ist auch hier bei vielen Körpern, die ein Pikrat bilden müssten, dasselbe nicht bekannt, so beim Stilben. Doch zweifle ich nicht, dass dasselbe darstellbar ist.

Die Neigung zur Pikratbildung wird im allgemeinen erhöht[1]) mit der Komplikation der kondensierten Kerne, und durch Gegenwart aliphatischer Doppelbindung; – herabgedrückt, bezw. verhindert durch Reduktion der Doppelbindungen und durch Einführung weiterer Phenyle.

Obwohl meines Wissens keine Thatsache obigem Satze direkt widerspricht, ist er trotzdem kaum mehr als der Ausdruck eines subjektiven Empfindens, solange er nicht durch eine systematische Untersuchung bewiesen ist.

Über ein gemischtes Dicarbonsäure-Essigsäure-Anhydrid.

Die Existenz gemischter Monocarbonsäure-Anhydride ist des öfteren behauptet, aber auch schon bestritten worden.

Gerhardt[2]) glaubte, aus Chlorid und Na-Salz zweier verschiedener Säuren ein gemischtes Säureanhydrid zu erhalten, das bei der Destillation zerfällt.

R. Anschütz[3]) wandte als Anhydrisierungsmittel Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid an. Er untersuchte aber fast ausschliesslich Dicarbonsäuren, die er mit Acetylchlorid äusserst leicht in ihre Anhydride überführen konnte, wenn sie solche zu bilden überhaupt befähigt waren. (Bernsteinsäure-Anhydrid, Diphensäure-Anhydrid etc.). Benzoesäure und Acetylchlorid reagierten nicht glatt[4]) (im Einschlussrohr).

Er kommt zu dem Schluss[5]): „Alle Beobachtungen sprechen dafür, dass keine gemischten Anhydride zwei- und einbasischer

---

[1]) Zum Teil an der Beständigkeit der Pikrate zu erkennen.

[2]) A. ch. (3) 37/285, A. 87/57.

[3]) B. 10/325, 1881 (1877) etc., A. 226/1 (1884). Dortselbst Zusammenstellung der früheren Arbeiten.

[4]) B. 10/1883 (1877).

[5]) A. 226/10 (1884).

Säuren entstehen, wie sie den gemischten Anhydriden einbasischer Säuren entsprechen."

W. Autenrieth[1]) gibt an, dass bei kurzem Kochen mit Essigsäure-Anhydrid alle von ihm untersuchten (einbasischen) Säuren gemischte Anhydride lieferten.

Rousset[2]) vertritt in einem Aufsatz „Sur la non-existence des anhydrides mixtes" einen andern Standpunkt:

Bei der Einwirkung von Säurechlorid auf das Na-Salz einer andern Säure entsteht nach ihm nicht das gemischte Anhydrid, sondern ein Gemisch der Anhydride, das sich durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck trennen lässt. Die Analysen der Autoren beweisen nur, dass das Gemenge ein molekulares war. Genaue physikalische Konstanten wurden nie beigebracht.

Essigsaures Na und Buttersäure-Chlorid liefern beispielsweise nach Roussets Versuchen ein Gemisch von Essigsäure-Anhydrid und Buttersäure-Anhydrid.[3])

Wenn auch vielleicht Autenrieth nur Gemische in Händen gehabt haben mag, einen zwingenden Beweis hiefür vermochte Rousset meiner Meinung nach nicht zu bringen. Aber selbst, wenn ihm dies gelungen wäre, so wäre damit die Nichtexistenz gemischter Säure-Anhydride nicht dargethan, da — von Rousset nicht erwähnt — auch zwei feste, gemischte Säureanhydride beschrieben sind, auf die sich Roussets Deduktionen nicht anwenden lassen.

G. Tassinari[4]) hat aus dem Kaliumsalz der Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$[5]) durch Kochen mit Acetylchlorid Arachin-Acet-anhydrid $C_2H_3(C_{20}H_{39}O)O_2$ erhalten, in farblosen Schuppen, welche durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt werden. Aus

[1]) B. 20/3187 (1887).

[2]) Bl. (3) 13/330 (1895).

[3]) Autenrieth, dessen Resultate Rousset bekämpft, hatte aber gar nicht diese Methode angewendet, sondern Essigsäure-Anhydrid auf die freien Säuren wirken lassen.

[4]) B. 11/2031 (1878). Korrespondenz H. Schiff aus Turin.

[5]) Fettsäure aus dem Erdnuss-Öl. Schmelzpunkt 75°.

Äther umkrystallisiert. Smp. 60°. Entsprechend: Arachin-Valeryl-Anhydrid, Smp. 68°.

Läge ein Gemenge vor, so hätte das Essigsäureanhydrid im Äther bleiben müssen.

Diese weder widerlegte, noch an sich unglaubhafte Angabe beweist die prinzipielle Möglichkeit — fester — gemischter Anhydride.[1])

Nach Behal[2]) ist — Roussets Ansichten entgegen — ein gemischtes Essigsäure-Ameisensäure-Anhydrid durch fraktionierte Destillation eines Gemenges von Essigsäure-Anhydrid und Ameisensäure darstellbar. Wärme-Entwicklung beim Mischen deute hiebei den Eintritt einer chemischen Reaktion an.

Oddo und Manuelli,[3]) welche die Säuren in Sodalösung durch Essigsäure-Anhydrid anhydrisierten, nehmen an, dass sich intermediär unbeständige gemischte Säure-Anhydride bilden, die dann in die beiden einfachen zerfallen.

Ich erhielt bei dem Versuch, die βγ-Diphenyladipinsäure (Smp. circa 270°).

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-CO_2H \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH_2-CO_2H \end{array}$$

durch Kochen mit Acetylchlorid[4]) am Rückflusskühler zu anhydrisieren, wie schon Seite 59 erwähnt, ein gemischtes Anhydrid, dem die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-CO-O-CO-CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH_2-CO-O-CO-CH_3 \end{array}$$

zukommen dürfte, wofür die Analysen sprechen. Siehe S. 151 ff. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Soda.

---

[1]) Seite 166 des Ergänzungsbandes I zu Beilsteins Handbuch, bezugnehmend auf Hauptwerk S. 464, sind auch die Arachinsäure-Anhydride als Gemische bezeichnet — offenbar im Hinblick auf die Arbeit Roussets, ich glaube aber mit Unrecht.

[2]) C. r. 128/1460 (1899).

[3]) G. 26 II. 477 (1896). Atti d. R. Acad. d. Lincei (5) 5 II. 264 (1896).

[4]) Nach Anschütz.

Man kann es aus Ligroin umkrystallisieren, doch tritt bei zu starkem Erwärmen Zersetzung ein.

Beim Reinigen durch Lösen in Chloroform und Fällen durch Gasolin, bleibt (überschüssiges) Essigsäureanhydrid resp. -Chlorid in der Mutterlauge. Der ausfallende feste Körper könnte demnach unmöglich die Zusammensetzung eines gemischten Anhydrides haben, wenn das Essigsäureanhydrid nicht chemisch gebunden wäre. Über den Nachweis des Essigsäureanhydrids in der fraglichen Substanz vgl. S. 152.

Aus nicht aufgeklärten Gründen trat öfter neben dem analysierten, CCl_3H-löslichen Anhydrid ein zweiter, in Chloroform sehr schwer, in kalter Soda gar nicht löslicher Körper auf, der sich von einem dritten durch Erhitzen des Acet-Anhydrids erhaltenen Anhydrid bloss dadurch unterscheidet, dass er in Alkohol und in Aceton löslich ist. Weitere Untersuchung ist notwendig.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass im Hauptprodukt ein gemischtes Anhydrid einer Dicarbonsäure vorliegt.

Die günstigste Lage zur Bildung eines wahren Dicarbonsäure-Anhydrids haben die Hydroxyle an den Kohlenstoffen 1,4;[1]) denn für diese ist Gelegenheit zur Schliessung eines 5. Rings gegeben.

Vielleicht ist gerade die 1,6 Stellung der Hydroxyle, bei der etwas grösseren Schwierigkeit, einen 7. Ring zu bilden, die Ursache, dass in der βγ-Diphenyladipinsäure jedes Hydroxyl zunächst für sich reagiert, als ob es einer Monocarbonsäure angehörte.

Freilich sollte man dasselbe Verhalten dann auch bei anderen Adipinsäuren wiederfinden, wenigstens bei βγ-substituirten, vielleicht auch bei o-Diphensäure.

---

[1]) Vgl. Oddo u. Manuelli, Gaz. 26 II. 477 (1896). Anschütz, A. 226/9. (1884).

Experimenteller Teil.

Zu den folgenden Reaktionen konnte das käufliche Fluoren aus dem Steinkohlenteer ohne weitere Reinigung verwendet werden.

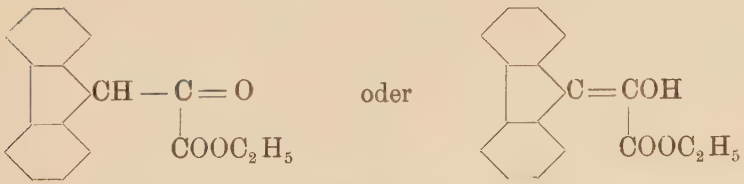
Will man aber eine solche vornehmen, so führt Umkrystallisieren aus alkoholischem Natriumäthylat (Waschen mit Sprit) weit schneller zu einem reinen Präparat, als Alkohol allein. (Scheinbar werden phenolartige Verunreinigungen entfernt.)

Schmelzpunkt des kfl. Fluorens:	106°
Über SO_4H_2 im Vak. getr.	107/8°
Einmal aus Sprit	110°
Einmal aus alkohol. Na-Äthylat	113°
Ganz reines Fluoren	114/5°[1])

Kondensationsprodukte des Fluorens.

Fluoren-Oxalester.

(Diphenylenbrenztraubensäure-Äthylester.)



Zu der siedenden Lösung von 6 g metall. Na und 20 g kfl. Fluoren in 250 ccm (= 200 g) absol. Alkohol (über CaO destill.), lässt man auf einmal eine Lösung von 16 g Oxalsäurediäthylester (= 1 Molekül) in 100 ccm (= 80 g) absol. Alkohol zufliessen, wodurch augenblicklich Rotfärbung eintritt. Der Alkohol wird

[1]) Während früher 113° angegeben wurde, erhielten W. Wislicenus, B. 33/771 (1900) und R. Weissgerber, B. 34/1660 (1901) Präparate vom Smp. 114/5° bezw. 115°.

nun auf dem Wasserbad mit Hilfe einer schwachen Wasserluftpumpe abdestilliert, der feste gelbe Rückstand mit Wasser versetzt. Die Hauptmenge geht mit gelber Farbe in Lösung.

Es bleibt ein bald zu farblosen Krystallen erstarrendes Öl zurück, 4 g, Smp. circa 75—80°, aus Alkohol einmal umkrystallisiert, 106°, somit unverändertes (unreines) Fluoren.

Aus dem alkalischen Filtrat fällt verdünnte Schwefelsäure den gelben, erst öligen, bald erstarrenden und gut filtrierbaren Fluorenoxalester. Mit Wasser gewaschen, auf Thon, dann im Exsiccator getrocknet, 24 g, Smp. 75—81°.

Zur Reinigung wird er aus circa 50%iger Essigsäure umkrystallisiert. (Impfen notwendig!) Er bildet dann kleine, gelbe doppelbrechende Blättchen. Smp. 64—66°, also niederer als beim Rohprodukt.

0,2078 g Substanz gaben 0,5804 g CO_2 und 0,0998 g H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$		Gefunden
C	76,69	76,18%
H	5,26	5,34%

Fluorenoxalester ist löslich in allen organischen Lösungsmitteln und aus denselben schwer zum Ausfallen zu bringen[1]) (ausser aus verdünnter Essigsäure), löslich in wässrigen Akalien, auch NH_3 und Soda, nicht in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Die alkoholische Lösung rötet blaues Lackmuspapier.

Mit Phenylhydrazin (in Alkohol) entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein krystallinischer Niederschlag. Der Ester kuppelt in Sodalösung mit Diazobenzolsulfosäure, was sich durch Braunfärbung erweist, entfärbt in Sodalösung $KMnO_4$ und reduziert in alkoholischer Lösung $AgNO_3$ beim Erwärmen.

Er ist nur wenige Tage haltbar.

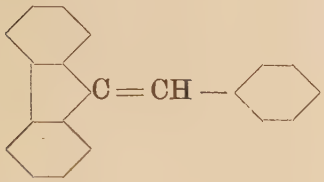
Über Keto und Enolform siehe S. 44.

---

[1]) W. Wislicenus reinigte ihn durch Lösen in Benzol und Fällen mit Gasolin. Smp. 74/6°. B. 33/771 (1900).

Benzalfluoren.

(Diphenylen-phenyl-äthylen.)



In 500 ccm (= 400 g) kfl. absol. Alkohol werden erst 6 g Na, dann 20 g Fluoren heiss gelöst. Man lässt bis auf circa 45° abkühlen, wobei eben die Abscheidung von Fluoren beginnt, und setzt dann 18 g [1]) Benzaldehyd — mit 40 g Alkohol absol. verdünnt — hinzu. Schon abgeschiedenes Fluoren geht wieder in Lösung. Ohne zu filtrieren, lässt man verschlossen stehen.

Nach einigen Stunden tritt intensive Gelbfärbung der Lösung, nach mehreren Tagen erst Abscheidung von Krystallen ein, die bei ruhigem Stehen ziemliche Grösse erreichen und fest am Glase sitzen. (Zwischen den wachsfarbigen, derben, prismatischen Krystallen des Benzalfluorens erscheinen stets auch äusserst kleine, gelbe Kryställchen eines andern Körpers in grosser Individuenanzahl, aber geringer absoluter Menge, die sich durch Umkrystallisieren entfernen lassen, ihrerseits aber nicht isoliert werden konnten.)

Nach 14 Tagen wird die Krystallmasse abgesaugt und mit Sprit gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt etwa 17 g = 50% der Theorie. Smp. sehr unscharf.

Aus der Mutterlauge lassen sich noch etwa 4 g ziemlich reines Präparat auf folgendem Weg gewinnen:

Man lässt in flachen Schalen den Alkohol vollständig verdunsten, was mehrere Wochen dauert, wäscht zur Entfernung des benzoesauren und kohlensauren Natrons mit viel Wasser, und schüttelt zur Beseitigung schmieriger Öle (wohl hauptsächlich Benzylalkohol) mit circa 30 ccm Äther-Alkohol (1 : 1) tüchtig aus. Der Rückstand ist ziemlich reines Benzalfluoren.

[1]) Etwas mehr als 1 Molekül.

Auch aus dem Äther-Alkohol fällt nach einigen Tagen durch Verdunsten noch eine geringe Menge.

Eine schnellere aber weniger günstige Methode der Verarbeitung ist der Weg über das Pikrat. Die Mutterlauge wird mit HCl angesäuert, durch einen Dampfstrom von Alkohol und Fluoren befreit. Der Rückstand — Öl — wird in kochendem Eisessig mit Pikrinsäure gefällt, mit Pikrinsäure haltigem Eisessig und ebensolchem Sprit gewaschen. Das Pikrat, mit NH_3 in der Kälte zersetzt, liefert aber nur Schmieren, die, aus Eisessig mit Tierkohle umkrystallisiert, etwa 3 g ziemlich reines Benzalfluoren ergeben.

Durch zahlreiche Versuche wurden die hier angegebenen Bedingungen für die Darstellung des Benzalfluorens als die günstigsten erkannt. Starke Verdünnung und Zusammenbringen der Komponenten bei Zimmertemperatur beeinträchtigen die Ausbeute wesentlich. Andrerseits wird durch konzentrierte Äthylatlösung[1]) und hohe Temperatur, besonders bei längerem Erwärmen, der Benzaldehyd ganz oder teilweise zerstört, so dass nur Schmieren entstehen.

Das rohe Benzalfluoren wird nach etwa dreimaligem Umkrystallisieren aus Sprit ganz rein und bildet fast weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 76°, die in Lösung und geschmolzen deutlich gelb sind. Bei langsamer Abscheidung erhält man grosse rhombische Säulen.

Krystallmessung.

Ausgeführt im mineralogischen Institut von Herrn Professor P. Groth durch Herrn Stevanovic.

Rhombische Krystalle:

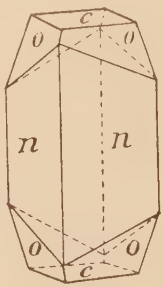
a: b: c = 0,9942 : 1 : 2,6859

Kombination (nebenstehende Figur)

o = {111} P

c = {001} 0 P

n = {430} $\infty \overline{P}\frac{4}{3}$



[1]) Hauptsächlich bildet sich Benzoesäure und Benzylalkohol.

Alle Flächen spiegeln schlecht, die prismatischen kaum.

	Beobachtet		Berechnet
$(111) : (1\bar{1}1) =$	$86^0\,22'$	$(\pm 29')$	$85^0\,59'$
$(111) : (\bar{1}11) =$	$86^0\,40'$	$(\pm 21')$	$86^0\,28'$
$(111) : (001) =$	$75^0\,17'$	$(+ 7\frac{1}{2}')$	$75^0\,18\frac{1}{2}'$
$(430) : (4\bar{3}0) =$	$105^0\,36'$		$106^0\,20'$

Spaltbarkeit nach {001} deutlich — Ebene der opt. Axen 100. c erste Mittellinie. Doppelbrechung +, Axenwinkel klein.

$2\,\varepsilon =$ 11 Tl-Linie
13 Li „
20 Na „

0,1237 g Substanz gaben 0,4290 g CO_2 und 0,4290 g H_2O

Berechnet für $C_{20}H_{14}$		Gefunden
C	94,49	94,58%
H	5,51	5,59%

Benzalfluoren ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich, aber schwerer als Fluoren. Die alkoholische Lösung entfärbt sodaalkalisches Permanganat, reduziert aber ammoniakalische Silberlösung nicht.

Durch Na und Amylalkohol oder durch AlHg und Äther entsteht Benzylfluoren.

Benzalfluoren-Pikrat.

$$C_{20}H_{14} + C_6H_2(NO_2)_3OH$$

1 Teil Benzalfluoren mit einem Gewichtsteil Pikrinsäure (= etwas mehr als 1 Molekül) in 10 Teilen kochendem Sprit gelöst, erstarrt beim Erkalten zu einem voluminösen Brei von langen, orangegelben Nadeln. Die Ausbeute von Pikrat ist fast quantitativ. Aus Sprit umkrystalisiert, schmilzt es bei 115/6° und bildet sehr dünne, lange, stäbchenförmige Krystalle, die in Masse rotgelb, einzeln im durchfallenden Licht hellgelb er-

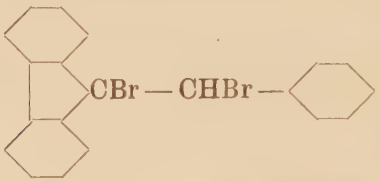
scheinen. Endflächen sind nicht zu erkennen. Die gerade Auslöschung spricht für rhombische Symmetrie.[1])

0,1467 g Substanz gaben 11,4 ccm N (10°,716 mm).

Berechnet für $C_{26}H_{17}N_3O_7$		Gefunden
N	8,70	8,76%

Das Pikrat wird durch Wasser, schneller durch Alkalien in seine Komponenten zerlegt.

Benzalfluorendibromid.



2 g Benzalfluoren, in 10 g alkoholfreiem Chloroform gelöst, werden mittels Bürette mit etwas mehr als der für 2 Atome (= 1,3 g = 0,4 ccm) berechneten Menge Brom versetzt, so dass zuletzt die rote Farbe bestehen bleibt. Nach dem freiwilligen Verdunsten der Lösung bleibt ein grauweisses Krystallpulver zurück (3,1 g), aus Alkohol umkrystallisiert, 2 g, Smp. 112°.

Die seidenglänzenden, wasserhellen, wohl rhombischen Prismen von Aragonit-ähnlichem Habitus und gerader Auslöschung, sind schwer löslich in Äther und Gasolin, sehr leicht in Chloroform und Eisessig. — Eisessig, Toluol und Amylalkohol scheinen in der Hitze etwas zu zersetzen (Gelbfärbung).

0,3377 g Substanz gaben 0,7131 g CO_2 und 0,1042 g H_2O
0,3391 g 0,3060 g AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{14}Br_2$		Gefunden
C	57,97	57,59%
H	3,38	3,43%
Br	38,65	38,40%

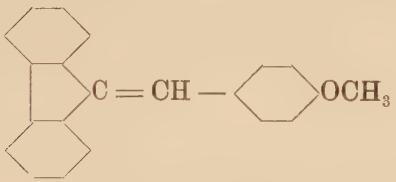
[1]) Diese und die übrigen Angaben über Auslöschungsschiefe etc. verdanke ich Herrn H. Steinmetz.

Bei 12stündigem Stehen mit Zn-Staub und Eisessig werden beide Bromatome glatt abgespalten. Durch Fällen des Filtrats mit Wasser und Umkrystallisieren[1]) aus Alkohol erhält man sofort reines Benzalfluoren, Smp. 75° (statt 76°). Die Identität wurde durch Mischprobe bestätigt.

Entsprechende Behandlung mit Al Hg in Äther liefert nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin analysenreines Benzylfluoren Smp. 130°/1 (siehe S. 109), indem das zunächst gebildete Benzalfluoren gleich weiter reduziert wird.

Anisylidenfluoren.

(p-Methoxy-Benzalfluoren.)



Anysilidenfluoren entsteht weit leichter als Benzalfluoren. In 150 ccm (= 120 g) abs. Alkohol werden erst 4 g Natrium, dann 10 g Fluoren heiss gelöst. Bei ca. 60° werden 8 g Anisaldehyd (= 1 Molekül), mit 10 g abs. Alkohol verdünnt, zugesetzt, wodurch eine geringe Ausscheidung von Fluoren wieder in Lösung geht. Sofort Gelbfärbung, nach einigen Stunden Ausscheidung harter, gelber Krystalle. Nach fünftägigem Stehen 11 g Rohprodukt.

Aus der alkalischen Mutterlauge erhält man durch Fällen mit verdünnten Säuren eine grössere Menge rotgelber, durch rotes Öl verunreinigter Flocken. Auf Thon vom Öl[2]) befreit, 3,5 g dichtes gelbes Pulver, gleichfalls Anisylidenfluoren. Gesamtausbeute an Rohprodukt ca. 85% d. Th.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus der dreifachen Gewichtsmenge Eisessig oder Essigäther, Nachwaschen mit Alkohol, erhält man völlig reines Anisylidenfluoren v. Smp. 128/9°.

[1]) Beim Umkrystallisieren jedesmal circa 25% Verlust.

[2]) Wohl zum grossen Teil Anis-Aldehyd bezw. -Alkohol.

Gelbe, ziemlich dick-prismatische Krystalle von teils paralleler, teils (bis zu 27°) schiefer Auslöschung, also jedenfalls monoklin.

Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (schwerer als Fluoren).

1) 0,3265 g Subst. gaben 1,0603 g CO_2 und 0,1681 g H_2O
2) 0,1250 0,4064 0,0628

Berechnet für $C_{21}H_{16}O$		Gefunden	
		1.	2.
C	88,73	88,57	88,67%
H	5,63	5,72	5,58%

Das Verhalten ist analog dem des Benzalfluorens.

Mit dem glatt reagierenden Anisaldehyd wurden einige Versuche betreffs Wahl des Kondensationsmittels angestellt.

Methylalkoholisches KOH.

5 g Fluoren wurden in 50 ccm abs. Alkohol heiss gelöst, mit 4 g Anisaldehyd in 10 ccm abs. Alkohol gemischt, und bei circa 40° mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (= 5 g KOH) versetzt. Beim Abkühlen fiel etwas Fluoren aus, das bei leichtem Erwärmen wieder in Lösung ging. Über Nacht schieden sich aus der gelben Lösung gelbe Blättchen aus; nach sechs Tagen filtriert, 4,2 g, Smp. circa 90°, umkrystallisiert aus Eisessig (3 Teile) 2 g, Smp. circa 80° — offenbar ein Gemenge von Fluoren mit Anisylidenfluoren. — Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem die Löslichkeiten stärker verschieden sind, konnte das Kondensationsprodukt — vom Smp. 127/8°, also fast rein — isoliert werden. Alkoholisches KOH liefert also ein qualitativ und quantitativ weit schlechteres Resultat als Na-Äthylat.

Essigsäure-Anhydrid.

5 g Fluoren und 4 g Anisaldehyd wurden mit 50 g Essigsäure-Anhydrid und 1 g Eisessig[1]) am Rückflusskühler 39h un-

[1]) Weil nach Nef A. 298/311 (1897) Essigsäure beim Eintritt der Perkin'schen Synthese eine Rolle spielt.

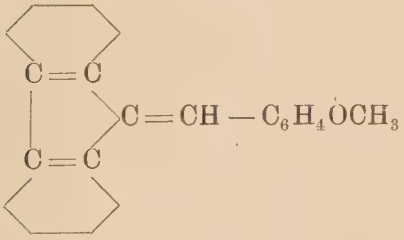
unterbrochen zum Sieden erhitzt. — Wasserdampfdestillation des Gemisches lieferte im Destillat 3,2 g farbloses Fluoren, im Rückstand 1,8 g braungefärbte, durch etwas Harz verunreinigte Krystalle, die sich gleichfalls als Fluoren erwiesen. Es wurden also die angewendeten 5 g fast quantitativ zurückerhalten. Keine Spur eines Kondensationsproduktes war nachzuweisen.

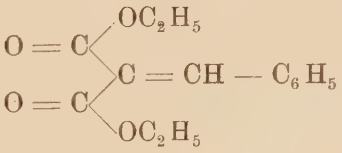
Der gleiche Versuch bei Gegenwart von $ZnCl_2$ oder SO_4H_2 führte zu einer pechartigen Masse.

(Die hiebei augenblicklich entstehende violettblaue Färbung tritt auch ohne das Fluoren auf.)

Vergeblicher Versuch, CNH etc. anzulagern.

Bei der sonst so ausgesprochenen Analogie des Cyclopentadiënringes mit sauerstoffhaltigen negativen Radikalen, war nicht ausgeschlossen, dass derselbe einer benachbarten Doppelbindung die Fähigkeit, CNH zu addieren, verleihen könnte, so wie nach Bredt und Callen[1]) Benzalmalonester Blausäure addiert.





Es ist dies aber, wenigstens bei Fluorenderivaten, nicht der Fall. (Vergl. S. 68.)

1.

2 g Anisylidenfluoren wurden in 100 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und mit 3 g CNK (circa sechsfacher Überschuss) in 20 g H_2O gelöst, versetzt, wobei sich Krystallblättchen, offenbar Anisylidenfluoren und CNK, in geringer Menge abschieden. Unter Einleiten eines durch Wasser ge-

[1]) A. 293/338 (1896).

waschenen, langsamen CO_2-Stromes wurde die Flüssigkeit $8^1/_2{}^h$ im Kochen erhalten. Die Färbung wurde etwas dunkler.

Auf Zusatz von $^1/_2$ l Wasser entstand milchige Trübung, die sich über Nacht verdichtete und absetzte; die Flüssigkeit roch nach CNH und reagierte alkalisch. —

1,9 g gelbliches Pulver, zeigte abfiltriert und aus Essigäther umkrystallisiert den Smp. 128/9°. Auch die Mischprobe bestätigte die Identität mit dem Ausgangsmaterial.

2.

Ein anderer Versuch mit grösserem Überschuss an CNK, wobei ein heftiger CO_2-Strom 19^h lang durchgeleitet wurde — erst nach dieser Zeit war der Geruch nach CNH verschwunden —, lieferte ebenfalls das angewendete Anisylidenfluoren so gut wie vollständig zurück.

3.

Ebensowenig trat Reaktion ein, als 0,2 g Anisylidenfluoren in 100 ccm abs. Alkohol gelöst, und 0,5 g CNK (= 1 Molekül) in 5 ccm H_2O (beim Vermischen entsteht nur schwache Trübung), in der Kälte mit etwas weniger als 1 Molekül konzentrierter HCl versetzt wurden (0,7 g = 0,3 g Gas) Die Reaktion der Flüssigkeit war neutral. Nach fünftägigem Stehen in verschlossenem Gefäss (starker Geruch nach CNH) wurde, wie bei 1, aufgearbeitet und nur Anisylidenfluoren gefunden.

Unter Anlehnung an die Vorschrift Buchners für die Anlagerung von Diazoessigester an Acrylsäure-Äther[1]) wurden 1,5 g Anisylidenfluoren mit 1 g Diazoessigester (= 1 Molekül) in 20 g hochsiedendem Ligroin 19 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt (mit zweimaliger Unterbrechung über Nacht). Die beim Erkalten ausgeschiedenen grossen und flächenreichen gelben Krystalle waren reines Anisylidenfluoren, Smp. 128/9° (1 g).

---

[1]) B. 22/701 (1889).

Eine weitere, geringe Menge konnte aus dem nach dem freiwilligen Verdunsten des Ligroins zurückbleibenden Sirup durch Umkrystallisieren aus Essigäther erhalten werden.

Verseifungs-Versuche,

welche zu einem (roten) p-Oxybenzalfluoren führen sollten, waren ebensowenig von Erfolg begleitet.

1.

Mit dem zehnfachen Gewicht BrH-Eisessig (36%) im Einschlussrohr 8^h auf 100° erhitzt, liefert p-Methoxybenzalfluoren dunkle voluminöse Krystalle in roter Flüssigkeit. Mit Wasser entsteht eine bräunlichrote voluminöse Fällung.

Dieselbe ist frisch beim Erwärmen in verdünntem NaOH teilweise löslich (gelbe Farbe), unter Zurücklassung eines kohligen Produktes; aus der alkalischen Lösung fällt HCl wieder rötliche Flocken.

Nach dem Trocknen[1]) ist die Löslichkeit jedoch verschwunden; auch organische Solventien vermögen dann keine merklichen Mengen aufzunehmen, färben sich aber rot.

Das frische Produkt, in heissem Alkohol gelöst, wird durch konzentrierte Natronlauge nicht ausgefällt, wohl aber durch verdünnte, und zwar in unfiltrierbarem Zustand.

Der trockene Körper, der noch Spuren von Brom enthält zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Verkohlung und Entwickelung phenolartig riechender Dämpfe.

2.

Mit der gleichen Gewichtsmenge gepulvertem KOH[2]) und einigen ccm absolutem Alkohol im Einschlussrohr 8^h auf 200°[3]) erhitzt, liefert Anisylidenfluoren ein farbloses Öl, das in alka-

[1]) Scheinbar lufttrocken enthält die Substanz noch immer grosse Mengen Wasser.

[2]) Vergl. Darstellung von Anol (p-Propenylphenol) aus Anethol. Ladenburg. A. Suppl. 8/88 (1872), ferner Methode von Störmer und Kahlert, B. 34/1812 (1901).

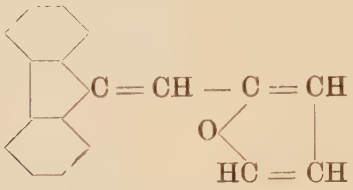
[3]) Bei 250° sprangen die Einschlussröhren (durch KOH angegriffen) jedesmal.

lischen Flüssigkeiten unlöslich, somit keinesfalls das gesuchte Phenol ist und nicht weiter untersucht wurde.

3.

Mit wasserfreiem $AlCl_3$ (3fache Gewichtsmenge) 2^h auf 160° erhitzt, verwandelte sich das Anisylidenfluoren in ein unlösliches schwarzes Harz. Hartmann und Guttermann,[1]) von denen die sonst vorzügliche Verseifungsmethode herrührt, hatten bei Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette ebenfalls nur Harze erhalten.

Furfuralfluoren.



In 700 ccm abs. Alkohol werden erst 12 g Na und 40 g Fluoren heiss gelöst, bei 60° dann 24 g Furfurol (= 1 Molekül), mit 50 ccm Alkohol abs. verdünnt, zugegeben.

Die sofort braunrot werdende Flüssigkeit, scheidet schon nach ca. $^1/_2{}^h$ das rein gelbe Kondensationsprodukt in wolligen Nadeln ab.[2])

Nach einem Tag wird filtriert und mit Sprit zweimal gewaschen. Die Ausbeute beträgt 41 g, also ca. 70 % an ganz reinem Produkt. Aus 5 Teilen Sprit kann man dasselbe fast ohne Verlust umkrystallisieren. Smp. 89°.

Furfuralfluoren bildet gelbe, lebhaft doppelbrechende Nadeln von paralleler Auslöschung (rhombisch), ziemlich schwer löslich in Gasolin, leicht in den übrigen gebräuchlichen organischen

[1]) B. 25/3531 (1892).

[2]) Qualität und Quantität der Ausbeute sind beim Furfuralfluoren weit weniger abhängig von Konzentration, Temperatur, etc. als bei irgend einem andern der beschriebenen Körper.

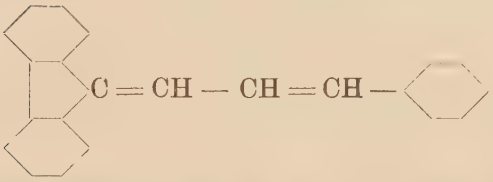
Lösungsmitteln. Alkohol löst in der Siedehitze sehr leicht, in der Kälte so gut wie gar nicht. Aus konzentrierter Lösung fällt der Körper als schnell erstarrendes Öl, aus verdünnter (ca. 10 Teile Alkohol) sofort in Krystallen. Al Hg reduziert zu Furfurylfluoren.

1) 0,2522 g Substanz gaben 0,8181 g CO_2 und 0,1136 g H_2O
2) 0,1482 0,4820 0,0666

Berechnet für $C_{18}H_{12}O$		Gefunden	
		1.	2.
C	88,52	88,47	88,70 %
H	4,92	5,00	4,99 %

Cinnamylidenfluoren.

(α-Diphenylen- δ-Phenylbutadiën.)



In höherem Mass, als bei den andern Fluorenkondensationsprodukten ist beim Cinnamylidenfluoren Ausbeute und Reinheit von den Versuchsbedingungen abhängig.

Niedere Temperatur und geringere Konzentration beeinträchtigen zu Gunsten der Reinheit die Ausbeute sehr stark. Andererseits wird bei hoher Temperatur und Konzentration die Ausbeute infolge Verschmierens verschlechtert. Auch die Schnelligkeit der Abkühlung und die Dauer des Stehens ist von wesentlichem Einfluss.

Von den 16mal variierten, zum Teil öfter wiederholten Versuchen hat sich folgender als das relativ brauchbarste Darstellungsverfahren ergeben.

In 600 ccm absolutem Alkohol werden erst 12 g Na, dann 40 g Fluoren gelöst (wozu die Reaktionstemperatur der Äthylat-

bildung genügt). Man lässt auf ca. 55° abkühlen, fügt 40 g Zimmtaldehyd — mit 40 g (= 50 ccm) absolutem Alkohol verdünnt — auf einmal hinzu, sorgt durch Schütteln für tüchtige Vermischung, wobei etwas abgeschiedenes Fluoren wieder in Lösung geht, und verteilt sofort in 8—10 kleinere Gefässe (à 150 ccm), um die Abkühlung zu beschleunigen.

Das Gemisch färbt sich sofort dunkelrotbraun, und schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung der gelben Kryställchen des Cinnamylidenfluorens, die nach 1 Stunde im wesentlichen beendet ist.

Man lässt im ganzen 2—3 Stunden an einem kühlen Platze stehen, saugt dann kräftig ab, und wäscht zweimal mit Sprit nach. Citronengelbes, wenn trocken voluminöses Pulver. Ausbeute 18 bis 21 g vom Smp. 151°—147/8° herunter. Meist 19 g vom Schmelzpunkt 150°, also bloss 25% der Theorie.

20 g Rohprodukt aus 200 g siedendem Eisessig umkrystallisiert, mit Sprit gewaschen, liefern 15 g reines Produkt von Smp. 153,5°. (Trotz der mannigfachsten Versuche gelang es nicht, aus den Mutterlaugen ein umkrystallisierbares Produkt mehr als spurenweise zu erhalten.)

Cinnamylidenfluoren bildet gelbe, dünne Krystallnädelchen (filziges Aggregat). Oft sind schiefe Endflächen zu erkennen. Die Auslöschungsschiefe beträgt ca. 48°.

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, leicht löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Zum Umkrystallisieren eignen sich in erster Linie Eisessig (10 Teile) und Essigäther, dann Ligroin. Durch Umkrystallisieren aus Amylalkohol (Waschen mit Sprit) gelang es mir nicht, den Schmelzpunkt höher als auf 152° zu bringen; aus Xylol, (Waschen mit Ligroin) nicht höher als 153°. Durch Anwendung von Eisessig bezw. Essigäther, wurde aber konstant 153,5° erreicht. Auch das aus den Bromiden durch Reduktion oder aus dem Pikrat durch wässriges NH_3 erhaltene Produkt, zeigt (nach dem Umkrystallisieren) denselben Schmelzpunkt.

1)	0,2028 g	Substanz gaben	0,6961 g CO_2	und	0,1052 g H_2O
2)	0,1964		0,6742		0,1034
3)	0,1958		0,6727		0,1024
4)	0,2458		0,8432		0,1300
5)	0,1924		0,6679		0,1017
6)	0,1908		0,6568		0,0996
7)	0,1020		0,3503		0,0544

	Berechnet für	Gefunden						
	$C_{22}H_{16}$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	94,29	93,62	93,62	93,70	93,56	94,67	93,88	93,66%
H	5,71	5,76	5,84	5,81	5,87	5,87	5,80	5,92%

also fast immer 0,6% C zu wenig.

Die Analysen 1—3 wurden nach dem Mischverfahren, die übrigen mit dem Plattinschiffchen (im Sauerstoffstrom) ausgeführt.

Zu 1—3, dann 4, sowie 5 und 6 wurden gruppenweise drei Präparate verschiedener Herkunft verwendet. 6 wurde ca. ½ Jahr, 7 ca. 1 Jahr nach der Darstellung der Analysensubstanz ausgeführt.

Eine Verunreinigung durch sauerstoffhaltiges Lösungsmittel war ausgeschlossen. Zur Sicherheit wurde aber doch noch auf Konstanz beim Erhitzen geprüft.

0,4374 g der zu Analyse 1—3 verwendeten Substanz wurden auf einem Uhrglas, im Toluolbad 3 Stunden auf ca. 103° erhitzt. Nach dem Erkalten ergaben sich

0,4374 g, also keine Abnahme.

0,0000

So bleibt keine andere Deutung für das Nichtstimmen der Analysen, als die Vermutung, dass eine geringe Menge eines sauerstoffhaltigen Kondensations-, beziehungsweise Additionsproduktes, beigemengt ist, das sich durch Umkrystallisieren nicht völlig entfernen lässt. Die Abweichung des Resultates 5 beruht wohl auf einem Analysenfehler.

Ich beabsichtige noch, Präparate zu analysieren, die auf Umwegen über Bromid resp. Dihydrobromid gereinigt sind.

Trotz des nicht völligen Stimmens der Analysen ist an der angenommenen Formel nicht zu zweifeln, da sich das Verhalten des Körpers mit derselben deckt, und die Analysen der zahlreichen Derivate richtige Zahlen liefern. Vgl. auch S. 101.

Cinnamylidenfluoren, in Alkohol gelöst, entfärbt sodaalkalisches $KMnO_4$, reduziert aber ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen nicht.

Cinnamylidenfluoren wird durch Zn-Staub und Eisessig nicht reduziert, mit Na und Amylalkohol entstehen Schmieren, $AlHg$ in Äther reduziert zu $\triangle_2$-Dihydrocinnamylidenfluoren und zwei Nebenprodukten. Siehe S. 113.

Pikrat des Cinnamylidenfluorens.

$$C_{22}H_{16} + 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH^1)$$

Das blutrote Gemisch der heissen Lösungen von 1 g Cinnamylidenfluoren in 10 g Chloroform, und 2 g Pikrinsäure (= 2 Mol.) in 30 g Chloroform, erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei des Pikrates. 2,2 g direkt vom Smp. 178/9°. Das nach dem Trocknen ziegelrote Pulver besteht aus äusserst dünnen langen Nadeln, in kreuzförmigen oder sternförmigen Büscheln angeordnet. Die Auslösungsschiefe ist ziemlich genau 19°, woraus höchstens monokline Symmetrie folgt.

Durch Zerreiben wird das Pikrat stark elektrisch. Durch Eisessig, Aceton, Alkohol, am schnellsten aber durch Wasser, wird es zersetzt. Aus Chloroform lässt es sich sehr gut umkrystallisieren. Dasselbe Pikrat entsteht auch, jedoch in geringerer Ausbeute, und in rohem Zustande weniger rein, wenn man nur die Hälfte der oben angegebenen Pikrinsäuremenge anwendet, wie das zuerst auch geschah.

5 g Cinnamylidenfluoren und 5 g Pikrinsäure in zusammen 80 g siedendem Eisessig gelöst, lieferten 7,8 g Pikrat von 150°, aus Chloroform umkrystallisiert. Smp. 178/9°.

---

[1]) Vgl. S. 70.

Dieses Präparat wurde bei Analyse 1) verwendet. Zu 2a und b wurde das Prikrat nach der besseren, an die Spitze gestellten Vorschrift dargestellt.

1) 0,1613 g Substanz gaben 16,4 ccm N (10°, 708 mm)
2a) 0,1095 g 11,6 ccm N (14°, 711 mm)
b) 0,1796 g 0,3648 g CO_2 u. 0,0503 g H_2O

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{28}H_{19}N_3O_7$ (1 Mol. Pikr.-S.)	$C_{34}H_{22}N_6O_{14}$ (2 Mol. Pikr.-S)	1.	2.
C	(66,01)	55,28		55,39%
H	(3,73)	2,98		3,11%
N	(8,25)	11,38	11,33	11,65%

Pikrat des αδ-Diphenylbutadiëns.

(Zum Vergleich dargestellt.)

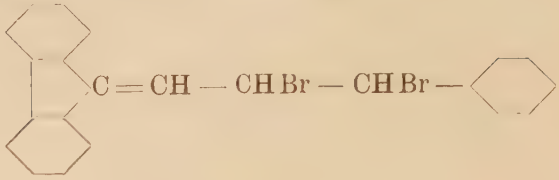
1 g Diphenylbutadiën und 2,5 g Pikrinsäure (= 2 Mol. + Überschuss) in je 5 g siedendem Essigester gelöst, und vermischt, färben sich sofort rot und erstarren zu einem Krystallbrei. (1,7 g, vollständig rein.) Das Pikrat lässt sich aus Essigäther ohne Zersetzung umkrystallisieren.

Gelbrote seidenglänzende Nadeln von paralleler Auslöschung und lebhafter Doppelbrechung, bei 152/3° zu einer fast schwarzen Flüssigkeit schmelzend.

1) 0,1998 g Substanz gaben 22,7 ccm N (13°, 725 mm)
2) 0,1588 18,4 (12°, 713 mm)

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{22}H_{17}N_3O_7$ (1 Mol. Pikr.-S.)	$C_{28}H_{20}N_6O_{14}$ (2 Mol. Pikr.-S.)	1.	2.
N	9,66	12,65	12,80	12,89%

Cinnamyliden-Fluoren-Dibromid.

Wahrscheinlich: 

Darstellung aus Chloroformlösung:

5 g Cinnamylidenfluoren in 100 g alkoholfreiem Chloroform (worin sie sich bei gewöhnlicher Temperatur eben lösen), werden tropfenweise mit 0,95 ccm (= 2,86 g = 2 At.) Brom versetzt. Es tritt sofort Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten bleibt eine gelbe Krystallkruste, nach zwei Tagen trocken, ca. 8 g.

Man löst in der doppelten Gewichtsmenge heissen Acetons (16 g) und gibt die vierfache Menge (bezogen auf das Bromid), also ca. 30 g kalten Eisessig zu.

Das Dibromid krystallisiert langsam in grossen gelblichen Nadeln aus, die nach 12^h abgesaugt und mit nicht zu viel Alkohol gewaschen werden. 5 g reines Dibromid, Smp. 127° unter Zersetzung (beim Eintauchen in das heisse Bad schon bei ca. 123°).

Darstellung aus Eisessiglösung, schnelleres aber weniger ergiebiges Verfahren.

Zur heissen Lösung von 5 g Cinnamylidenfluoren in 50 g Eisessig werden, wie oben, 0,95 ccm Brom zugegeben. Man kühlt schnell ab. Nach längerem Stehen erhält man 4 g krystallisiertes Dibromid von Smp. ca. 120°.

Stenglige, häufig zu Bündeln vereinigte gelbliche Krystalle, von sechsseitigem Querschnitt. Die schiefe Begrenzungsfläche, Basis, bildet mit einer Prismenfläche einen Winkel von ca. 110°. Am einen Ende sind die Krystalle mit einander verwachsen. Die Auslöschungsschiefe beträgt ca. 3° für die Prismenkante, die mit der Basis den schiefen Winkel bildet. Die Symmetrie ist höchstens monoklin. Schwer löslich in Alkohol, Gasolin,

ziemlich schwer in Ligroin, Eisessig; leicht in Äther und Essigäther, sehr leicht in Aceton und schon in kaltem Benzol und Chloroform.

Da hochsiedende Lösungsmittel zersetzend wirken, geschieht die Reinigung durch Lösen im gleichen Gewicht an warmem Benzol oder Chloroform, und Fällen mit dem doppelten Gewicht an Gasolin, oder besser, wie oben angegeben, durch Aceton und Eisessig.

Das reine Cinnamylidenfluorendibromid schmilzt bei ca. 127° unter Zersetzung.

0,2474 g Substanz gaben 0,5411 g CO_2 u. 0,0840 g H_2O
0,3118 g 0,2656 g Ag Br.

Berechnet für $C_{22}H_{16}Br_2$		Gefunden
C	60,00	59,65 %
H	3,64	3,77 %
Br	36,36	36,25 %

Bei circa 12h Stehen mit Zn-Staub und Eisessig (Zimmertemperatur) wird durch glatte Abspaltung der 2 Br-Atome[1]) Cinnamylidenfluoren regeneriert. Nach Fällen mit H_2O und Umkrystallisieren aus Eisessig: Smp. 153,5°. Mischprobe bestätigte die Indentität.

Al Hg liefert die gleichen Reduktionsprodukte wie bei der Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff.

Dimethylanilin scheint beim Kochen mit dem Dibromid Br H-Abspaltung zu verursachen.

Oxydationsversuche.

Ob sich das Brom in 1,4- oder in 1,2-Stellung addiert hatte, sollte sich durch oxydative Sprengung der doppelten Bindung ergeben.

---

[1]) cf. Abspaltung von Brom aus Diphenylbutadiëndibromid. — Halogenatome werden aus 1,4 Stellung ebenso gut abgespalten, wie aus 1,2. Thiele, A. 306/109 (1899).

Soda-alkalische Permanganatlösung greift aber die feste Substanz wegen deren Unlöslichkeit nicht an, und auch in kaltem Alkohol, zumal etwas verdünntem, ist das Dibromid so gut wie unlöslich.

Aceton, das sehr leicht löst, wurde durch das Permanganat bei Gegenwart von Soda stets zerstört. Oxydation durch neutrale $KMnO_4$-Lösung, bezw. bei Gegenwart von $MgSO_4$, mit Aceton als Lösungsmittel soll noch versucht werden.

Konzentrierte wässrige CrO_3-Lösung, mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, greift nur langsam an, verbrennt aber dann vollständig.

Mit Eisessig als Lösungsmittel, besser mit Aceton und Eisessig, erhält man aber fassbare Oxydationsprodukte, wenn auch nicht in der gewünschten glatten Weise. Von den verschiedenen Versuchen mit qualitativ übereinstimmendem Resultat, sei der mit den besten Ausbeuten beschrieben.

CrO_3 und Eisessig.

Eine Lösung von 1 g Cinnamylidenfluoren in 4 g Aceton wurde unter Turbinieren zu einer Lösung von 5 g CrO_3 in 5 g H_2O und 30 g Eisessig zugetropft, wobei durch Wasserkühlung die Temperatur stets auf 20—30° erhalten wurde.[1]) Das Turbinieren wurde noch 1^h fortgesetzt; dann wurde mit Wasser verdünnt, dreimal mit wenig Äther ausgezogen (gelbgefärbt) und der Äther 2—3 mal mit Sodalösung ausgeschüttelt.

Aus der Sodalösung fällt nunmehr verdünnte Schwefelsäure einen voluminösen weissen Niederschlag von perlmutterglänzenden Blättchen, ca. 0,4 g[2]) Smp. 193°, stark bromhaltig, löslich in Alkalien, in sehr viel Wasser, in Alkohol und Äther. Aus Toluol einmal umkrystallisiert: Smp. 194°.

[1]) Bei 0° tritt die Oxydation nicht ein.

[2]) Das rohe, nicht das umkrystallisierte Produkt wird an der Luft nach und nach etwas braun.

Die Vermutung, dass der Körper Zimmtsäuredibromid sei, $C_6H_5 — CHBr — CHBr — CO_2H$, konnte durch direkten Vergleich bestätigt werden.

Eigens zu diesem Zweck dargestelltes[1]) Zimmtsäuredibromid (Smp. 195°) zeigte die gleichen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt wurde bei der Mischprobe nicht verändert.

Die säurefreie, gelbe ätherische Lösung wurde eingedampft, der hinterbleibende Sirup mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt. Gelbe Flocken, 0,2 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln Smp. 81/2°.

Auch hier konnte die Vermutung, dass Fluorenon vorliege, durch direkten Vergleich und durch die Mischprobe bestätigt werden. (Reines Fluorenon soll bei 83,5/84° schmelzen.)

In der wässerigen, CrO_3-haltigen Flüssigkeit ist eine grosse Menge freies Brom nachweisbar. Durch Fällen mit $AgNO_3$ und NO_3H[2]) wurden 0,2 g AgBr erhalten, die etwa 0,1 g Br entsprechen.

Somit entstanden:

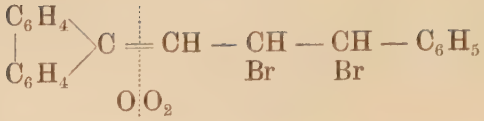
0,4 g Zimmtsäure-Dibromid,
0,2 g Fluorenon,
0,1 g freies Brom,
0,3 g Verlust, hauptsächlich an Brom, auch durch völlige Verbrennung des Fluorenons, aus
1,0 g angewendetem Cinnamylidenfluorendibromid (wobei allerdings der bei der Oxydation aufgenommene Sauerstoff noch nicht in Rechnung gebracht ist).

Dieses Resultat darf aber nicht ohne weiteres zu dem Schlusse führen, dass das Cinnamylidenfluoren das Brom unter Auflösung der dem Phenyl benachbarten Doppelbindung aufgenommen hatte.

---

[1]) Nach Fittig u. Binder A. 195/140 (1879) aus Zimmtsäure und Br in CS_2-Lösung. Zum Umkrystallisieren ist Toluol am geeignetsten.

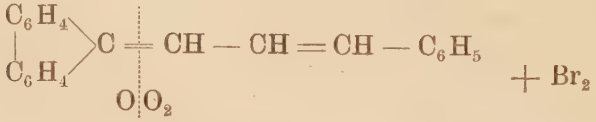
[2]) Dieses Verfahren ist selbstverständlich sehr ungenau.



Denn die Thatsache, dass freies Brom auftritt, lässt zunächst auch die Deutung zu, dass mit Hilfe des frei gewordenen Broms sich intermediär Cinnamylidenfluorentetrabromid bildet, das dann seinerseits Oxydation zu Zimmtsäure-Dibromid erleiden könnte. Der direkte Versuch mit Tetrabromid zeigt aber, dass diese Deutung wohl nicht berechtigt ist.

Das Tetrabromid wird — auch in heissem Aceton aufgeschlämmt — wegen seiner Schwerlöslichkeit von CrO_3 in Eisessig nicht angegriffen. Gibt man aber eine Lösung von Tetrabromid in heissem Chloroform zur Chromsäure-Eisessiglösung, so tritt zwar Oxydation ein, doch konnte keine Spur Zimmtsäure-Dibromid isoliert werden. Der saure Anteil der Oxydationsprodukte bestand aus einer geringen Menge eines rötlichen Harzes. — Das Cinnamylidenfluoren-Dibromid hingegen lieferte auch bei Gegenwart von Chloroform glatt in reichlicher Menge Zimmtsäuredibromid.

Von vornherein unwahrscheinlich, aber immerhin denkbar, wäre es auch, dass durch Bromabspaltung intermediär gebildetes Cinnamylidenfluoren zu Zimmtsäure oxydiert wird, und letzteres in fertigem Zustande Brom addiert.



Diese Annahme wird nur dann gestattet sein, wenn sich unter den für die Oxydation, wie oben, eingehaltenen Bedingungen, überhaupt aus Zimmtsäure und Brom das Zimmtsäure-Dibromid erhalten lässt.

Dies konnte aber bei zwei Versuchen nicht nachgewiesen werden. Die Zimmtsäure wurde bei Gegenwart von zwei Atomen

Brom durch CrO_3 und Eisessig in komplizierter Weise verändert, ohne dass sich reines Zimmtsäure-Dibromid isolieren liess.

Der Vergleich mit den Carbonsäuren des $\alpha\delta$-Diphenylbutadiëns, die, wie Thiele[1]) strikte bewiesen hat, Brom in 1 und 4 addieren, führt nicht notwendig dazu, auch für das Diphenylenphenylbutadiën Bromaddition in 1 und 4 zu erwarten.

Der stark negative Dibenzocyclopentadiën-Rest beinflusst die an ihm befindliche Doppelbindung in anderer Weise, als das Phenyl die ihm benachbarte. Auch Doppelbindungen neben anderen negativen Resten (Carboxyl) sind der Bromaddition schwerer zugänglich, wie z. B. bei Benzalmalonsäure und Benzalmalonester[2]) und anderen. Zimmtsäure selbst addiert Brom ziemlich schwierig.[3])

Wasserstoff addiert sich, wie ich glaube nachgewiesen zu haben, an das Cinnamylidenfluoren in 1,4 (Seite 66).

Die Addition von Wasserstoff wird aber im Gegensatz zu Brom, durch negative Gruppen nicht erschwert, sondern erleichtert. Ich halte also die Formel

$$(C_6H_4)_2C=CH-CHBr-CHBr-C_6H_5$$

für sehr wahrscheinlich.

Jedenfalls ist durch die Oxydationsversuche das festgestellt, dass das Kohlenstoffgerüst des Cinnamylidenfluorens thatsächlich das von der Formel verlangte ist, so dass oxydative Spaltung des Kohlenwasserstoffs selbst dadurch überflüssig wurde.

Versuche, durch doppelte Umsetzung mit Silberacetat, das Bromid in ein Glycoldiacetat überzuführen, das sich leichter oxydieren lassen sollte, gelangen nicht. Sowohl in Aceton- als in Eisessiglösung entstand zwar reichlich AgBr (das Aceton

---

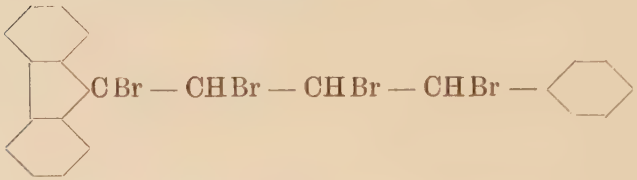
[1]) A 306/96. (1899).

[2]) C. Liebermann, B. 28/143 (1895). Ueber das Verhalten von Alkylidenmalonsäuren und deren Ester gegen Brom. — Claisen u. Crismer, A. 218/140 (1883).

[3]) Vgl. Fittig u. Binder, A. 195/140 (1879), sowie Fulda M. 20/712 (1899).

nahm infolge frei gewordener Essigsäure saure Reaktion an); der mit Wasser gefällte Körper enthielt aber immer noch grosse Mengen Brom. Da er leicht verharzte und sich nicht umkrystallisieren liess, wurde er nicht weiter untersucht. Auch das Diphenylbutadiën-Dibromid spaltet beim Digerieren mit Ag-Acetat (oder -Nitrat) in Alkohol BrH ab.[1])

Cinnamylidenfluoren-Tetrabromid.



Eine Lösung von 5 g Cinnamylidenfluoren, in 100 g alkoholfreiem, kaltem Chloroform, lässt man zu 1,9 ccm Brom (= 5,17 g = 4 Atome) langsam zutropfen, und zwar in möglichst grellem Sonnenlicht. Wenn Entfärbung eingetreten, gibt man noch etwas überschüssiges Brom zu und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. Nach ca. 24^{h} erhält man eine feste schmutzigweisse Krystallkruste (10,5 g), durch Lösen in warmem Chloroform und Fällen mit kaltem Gasolin (Reiben bezw. Impfen) 6 g schweres weisses Krystallpulver. Durch Wiederholung des Reinigungsprozesses kann der Schmelzpunkt auf ca. 160° gebracht werden (Zersetzung).

Bei langsamem Auskrystallisieren entstehen Büschel von wasserhellen prismatischen Krystallen, mit schiefen, teils basischen, teils domatischen Endflächen. Die Auslöschungsschiefe zwischen 3 und 10° (für die verschiedenen Prismenkanten) lässt auf höchstens monokline Symmetrie schliessen.

Löslichkeit geringer als beim Dibromid. Hochsiedende Lösungsmittel zersetzen unter BrH-Abspaltung und Braunfärbung.

---

[1]) Thiele, A. 306/200 (1899).

0,2086 g Substanz gaben 0,3341 CO_2 und 0,0538 H_2O.
0,2576 g 0,3241 Ag Br.

Berechnet für $C_{22}H_{16}Br_4$		Gefunden
C	44,00	43,68 %
H	2,67	2,87 %
Br	53,33	53,54 %

Durch zwölfstündiges Stehen mit Zn-Staub und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur spaltet das Tetrabromid glatt 4 Br ab. Das entstehende Cinnamylidenfluoren, Smp. 153,5 (nach dem Umkrystallisieren), wurde durch die Mischprobe identifiziert.

Durch mehrstündiges Kochen mit Dimethylanilin in Benzollösung wird das Tetrabromid scheinbar nicht verändert.

Über Oxydationsversuche siehe S. 100.

Vergebliche Kondensationsversuche mit Aldehyden bezw. Ketonen und Fluoren.

Die Versuche mit negativem Resultat sollen nur ganz kurz erwähnt werden.

Formaldehyd. Absolutalkoholische Fluorenlösung blieb mit starkem Überschuss alkoholischer Formaldehydlösung,[1]) und Na-Äthylat 25 Tage verschlossen stehen. Durch Fällen der farblosen Lösung mit Wasser wurde das Fluoren zurückerhalten.

Eine geringe Menge grosser, harter, farbloser, aber mechanisch verunreinigter Krystalle, die sich schon nach ca. acht Tagen ausgeschieden hatten, erwiesen sich als wasserfreies Natriumformiat. (Wasserlöslich, neutral, reduziert neutrale $AgNO_3$-Lösung in der Kälte nicht, in der Hitze sehr kräftig. In der Kälte entsteht weisses, in NO_3H lösliches Ag-Salz. Beim Erhitzen auf dem Pt-Blech gibt der Körper brennendes Gas ab (CO); der Rückstand ist CO_3Na_2). Der Schmelzpunkt des Na-Formiats wurde bei ca. 250° gefunden.[2])

[1]) Die käufliche alkoholische Lösung wurde über $CuSO_4$ getrocknet.

[2]) Nach Souchay und Groll bei 200°. J. pr. 76/471 (1859). Vgl. übrigens Löw, B. 20/144 (1887).

2 g Fluoren, 10 g wässerige käufliche Formaldehydlösung und 10 g absoluter Alkohol wurden einmal allein, ein zweites Mal mit etwas Triäthylamin im Einschlussrohr 7 h auf 120° erhitzt. Beide Male wurde das Fluoren unverändert zurückerhalten.

Auch durch 7 h Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Para-Formaldehyd und fünffachen Gewicht KOH, im Einschlussrohr auf ca. 200°, wird das Fluoren nicht verändert.

Acetaldehyd. Fluoren liefert in Alkohol mit überschüssigem Acetaldehyd und Na-Äthylat auch bei 14tägigem Stehen unter Rotfärbung nur eine geringe, schmierige Ausscheidung. Auf Zusatz von Wasser, oder besser verdünnter SO_4H_2, fallen rote Flocken, die beim Trocknen kompakt werden, und aus denen sich durch Wasserdampfdestillation etwas Fluoren ausscheiden lässt. Auch nach längerem Kochen mit Eisessig und Tierkohle erhält man beim Abkühlen etwas Fluoren.

Das rote Harz lässt sich nicht umkrystallisieren. Entfärbt, in Eisessig gelöst, Brom.

Paraldehyd, Isobutyaldehyd, Crotonaldehyd, färben sich bei mehrwöchentlichem Stehen mit alkoholischem Na-Äthylat und Fluoren gelb bis rot. Ein kleiner Teil des Fluorens fällt, wenn die Lösungen warm vermischt wurden, nach einigen Stunden aus. Der Rest ist durch Wasser fällbar, und fast völlig rein, und wurde durch Mischprobe identifiziert.

Citral bildet ein Harz, aus dem sich durch Wasserdampfdestillation ein Teil des Fluorens (im Destillat) abscheiden lässt.

Phenylacetaldehyd, p-Oxy- und o-Oxybenzaldehyd verhalten sich wie Paraldehyd.

o-Äthoxybenzaldehyd scheint sich mit Fluoren zu kondensieren. Nach acht Tagen hatte sich aus dem Reaktionsgemisch eine gelbe, ölige Masse abgeschieden, schwer in Alkohol, leicht in den meisten anderen organischen Solventien

löslich. Sie bildet ein festes, aber nicht verwertbares Pikrat. Auch ein Reduktionsversuch mit AlHg verlief resultatlos.

p-Nitrobenzaldehyd. Die alkalische Lösung färbt sich sofort rot. Nach kurzer Zeit setzt sich am Glase ein roter harziger Körper ab, dessen Gewicht etwa der Menge des angewendeten Fluorens gleichkommt. Er verhält sich ähnlich wie das aus Acetaldehyd und Fluoren erhaltene Produkt.

p-Amidobenzaldehyd. Die lösliche Modifikation[1]) verwandelt sich durch die Einwirkung des alkoholischen Na-Äthylats in die unlösliche. Kondensation tritt nicht ein.

Benzophenon wurde mit Fluoren und alkoholischem Na-Äthylat 3 h am Rückflusskühler gekocht. Gelbfärbung. Beim Erkalten schied sich Fluoren in (rot gefärbten) Nadeln ab, durch Tierkohle farblos werdend. Smp. 111/2°. Die alkoholische Lösung wurde eingedampft. Mit verdünnter SO_4H_2 fiel rotes Öl aus, das mit Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert, abermals Fluoren lieferte. Smp. 108°.

Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser versetzt, wobei gelbes Öl ausfiel, das mit Dampf übergetrieben und ausgeäthert wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein Sirup zurück, der durch Impfen mit Benzophenon zur Krystallisation gebracht wurde. Aus Gasolin umkrystallisiert, farblose Krystalle von Benzophenon. Smp. 60°.

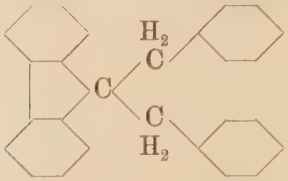
Aceton und Dibenzylketon wurden in der gleichen Weise in Anwendung gebracht, wie Paraldehyd etc., und verhielten sich ebenso. Das Fluoren wurde zurückgewonnen.

Amylnitrit wurde in der berechneten Menge bei 60° zu einer verdünnten Lösung von Fluoren mit Na-Äthylat gefügt. Gelbfärbung. Ausscheidung von wenig Fluoren beim Erkalten. Nach zwei Monaten wurde durch Wasser alles Fluoren gefällt. Die wässrig alkalische Flüssigkeit gab auf Zusatz von Säure keinen Niederschlag mehr.

---

[1]) Darstellung aus Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol nach Friedländer, Fortschritte der Teerfarben-Fabr. IV. 48, 50, 139.

Dibenzylfluoren. Smp. 147/8°.
($\alpha\gamma$-Diphenyl- β-Diphenylenpropan.)



Siehe S. 26.

6 g Fluoren werden mit 15 g Benzylchlorid (etwa = 3 Moleküle) und 30 g grob gepulvertertem KOH 7^h im Einschlussrohr auf 230° erhitzt. (Nach dem Erkalten haben sich oft $^1/_2$—1 cm lange prismatische Krystalle abgeschieden, in eine braune halbfeste Masse eingebettet.)

Da der Inhalt des Rohres sich schwer herauslösen lässt, wird dieses an mehreren Stellen gesprengt und in einem grösseren Porzellanmörser zerstossen, was sehr leicht gelingt, da das Glas durch das Kali angegriffen ist. Man löst in Salzsäure und unterwirft nach Entfernung der grösseren Glasstücke den öligen organischen Rückstand einer Wasserdampfdestillation; Benzylalkohol geht über. Der nach dem Erkalten halbfeste braune Rückstand wird auf Thon abgepresst und mit etwas Alkohol gewaschen. Nach einigen Stunden ist er zu einer kompakten Krystallmasse erstarrt. Ca. 7 g. (Enthält immer etwas Kieselsäure aus dem Glas.)

Aus 20 g Ligroin erhält man 4—5 g (= 30—40% d. Th.) fast farblose Prismen. Durch abermaliges Umkrystallisieren können sie völlig farblos erhalten werden. Smp. 147/8°.

Bei Anwendung von nur 5 g Benzylchlorid (= 1 Molekül) auf 6 g Fluoren, unter sonst gleichen Bedingungen, wurde derselbe Körper, aber in ganz geringer Ausbeute erhalten (2,3 g Rohprodukt). In diesem Fall war bei der Wasserdampfdestillation Fluoren übergegangen.

Zur Darstellung grösserer Mengen ist folgendes Verfahren bequemer als die Anwendung des Einschmelzrohres, allerdings ist die Ausbeute relativ bedeutend schlechter.

Man erhitzt das Reaktionsgemisch 8^h in einem bedeckten Kupfertiegel unter Durchleiten eines kräftigen, mit konzentrierter SO_4H_2 getrockneten Wasserstoffstroms. Die mit einem Ölbad leicht zu erreichende Temperatur von 200° genügt.

Der helmartige, 2fach tubulierte Deckel des Tiegels ist durch einen 8—10fachen Ring aus Filtrierpapier, mit 4 eisernen Schraubstöcken angepresst, genügend gedichtet. In den einen Tubus ist mittels Kork ein Luftkühlrohr mit aufgesetztem Flüssigkeits-Verschluss[1]) eingeführt, in den andern das Gaszuleitungsrohr, das nicht in die geschmolzene Masse eintauchen darf. Man lässt im Waserstoffstrom erkalten. Weitere Behandlung wie oben.

Dibenzylfluoren bildet farblose, dünne oft über 1 cm lange, aber schlecht ausgebildete rhombische (?) Prismen, zur Dendritenbildung geneigt, daher oft in sägeförmigen Verwachsungen. Einige zeigen schiefe Endflächen. Die Auslöschung ist scheinbar parallel. Leicht löslich in heissem Eisessig, Benzol, Chloroform, auch Äther, schwer in Gasolin. Gut umkrystallisierbar aus Ligroin (3 Teile), oder Alkohol.

0,1806 g Substanz gaben 0,6188 g CO_2 u. 0,1054 g H_2O.

I. 0,2692 g erteilten 22,2 g Nitrobenzol ($\Gamma = 70{,}7$)
Gefrierpkts.-Ern. von 0,26°

II. 0,6126 g erteilten 22,2 g Nitrobenzol ($\Gamma = 70{,}7$)
Gefrierpkts.-Ern. von 0,60°

III. 0,2676 g erteilten 12,75 g Benzol ($\Gamma = 26{,}7$)
Siedpkts.-Erh. von 0,17°

Ber. f.	$(C_{20}H_{16})$	$C_{27}H_{22}$	Gefunden		
	(Monobenzyl-Fl.)	Dibenzyl-Fl.	I.	II.	III.
C	(93,75)	93,64	93,45%		
H	(6,25)	6,36	6,49%		
M	(256)	**346**	330	325	330

Bildung von Dibenzylfluoren aus Benzylfluoren Smp. 130/1° mit Benzylchlorid und KOH im Einschlussrohr, siehe S. 111.

[1]) Trompetenartig gewundenes Röhrchen mit einem Tropfen Ligroin.

Reduktion mit Aluminiumamalgam.

Vgl. S. 46.

Bei der Reduktion mit Aluminium-Amalgam wird zweckmässig folgendermassen verfahren:

In einem relativ grossen Erlenmeyerkolben wird die abgewogene Menge kfl. Aluminiumgries — ohne vorhergehendes Anätzen — mit einer stets vorrätig gehaltenen ätherischen Sublimatlösung (12,5 g $HgCl_2$ in 500 ccm gewöhnlichem Äther) überschichtet, ca. 1—2 Minuten sich selbst überlassen, und höchstens 1—2mal umgeschüttelt. Wenn die Gasentwicklung beginnt (was in der angegebenen Zeit eintritt), wird der Äther samt dem gebildeten grauen Aluminiumhydroxydschlamm so gut wie möglich abgegossen. Einmal mit Äther nachzuspülen, genügt.

Zu dem so amalgamierten Aluminiumgries wird sofort die ätherische Lösung der zu reduzierenden Substanz gegeben, oder auch Äther und Substanz nach einander. (Die Menge des Äthers hat sich danach zu bemessen, dass das entstehende Produkt thunlichst gelöst bleibt, nur manchmal ist eine bestimmte Konzentration für die Reaktion von Bedeutung.)

Das für die Reduktion nötige Wasser wird zweckmässig in Portionen zu 5—10 ccm alle 6—12 h zugesetzt.[1]) (Keine grosse Menge auf einmal, damit das Metall auch noch mit Äther in Berührung bleibt!)

Man verschliesst den Kolben mit einem kapillar endigenden Glasrohr (um den entwickelten Wasserstoff entweichen zu lassen, ohne dass der Äther allzu schnell verdunstet) und schüttelt zeitweise um.

Nach Beendigung der Reduktion wird die ätherische Lösung mit dem aufgeschlämmten Aluminiumhydroxyd auf eine Nutsche abgegossen. Das metallische Aluminium kann vermöge seiner Schwere im Kolben leicht vollständig zurückbehalten werden. Zum Schlusse spült man einige Male mit Äther nach.

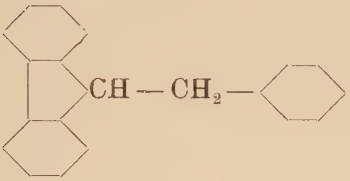
Durch Auflösen des Hydroxyds in verdünnter HCl erhält man die von ihm event. eingeschlossene organische Substanz.

[1]) Resp. dann, wenn die Gasentwicklung dauernd nachlässt.

Reduktion von Kohlenwasserstoffen.

Benzylfluoren.[1]) Smp. 130/1°.

(Diphenylen-Phenyl-Äthan.)



(Siehe S. 26 ff.)

Aus Benzalfluoren durch Al Hg.

5 g Benzalfluoren lässt man mit 30 g Al Hg und 150 g (= ca. 200 ccm) Äther, sowie etwas Wasser einen Tag lang stehen. Die anfangs gelbliche Flüssigkeit wird allmählich farblos.

Die ätherische Lösung liefert nach dem Absaugen vom gebildeten $Al(OH)_3$, beim Eindampfen, festen weissen Rückstand von beinahe analysenreinem Benzylfluoren, in einer Ausbeute von über 80% (des angewendeten Benzalfluorens). Aus Ligroin umkrystallisiert, Smp. 130/1°.

Eine geringe Menge weniger reines Präparat lässt sich aus dem $Al(OH)_3$ gewinnen durch Lösen in HCl und Umkrystallisieren des organischen Rückstands aus Ligroin.

Zur Reduktion kann man sehr gut auch rohes Benzalfluoren verwenden. Das entstehende rohe Benzylfluoren, etwa bei 128° schmelzend, lässt sich leichter reinigen als das rohe Benzalfluoren.

Aus Benzalfluoren durch Na in Amylalkohol.

(Als Darstellungsmethode weit weniger vorteilhaft als die erste.)

In eine am Rückflusskühler zum Sieden erhitzte Lösung von 10 g Benzalfluoren in 400 g Amylalkohol (über Natrium-

[1]) Goldschmid, M. 2/443 (1881), stellte durch Destillation von Fluoren mit Benzylchlorid, Benzylfluoren, Smp. 102°, dar. Weitere Angaben fehlen.

sulfat getrocknet), werden nach und nach 20 g Natrium eingetragen. Wenn alles Na gelöst ist, wird der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Im wässrig-alkalischen Rückstand bleibt ein gelbliches Öl, das allmählich, schneller nach dem Ansäuern, zu einer halbfesten Masse erstarrt. — 7 g, Smp. nicht bestimmbar. Erst nach 2—3 maligem Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man reines Benzylfluoren von Smp. 130/1°.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Benzylfluoren bildet nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin dichte, weisse, körnige Krystallaggregate in federförmigen Verwachsungen. Die einzelnen Krystalle haben würfligen oder rhomboëdrischen Habitus. Kanten abgerundet. Unter den durch Verwachsung entstandenen Formen zerstreut, finden sich auch kleine ringsum ausgebildete Krystalle von rektangulärem (und quadratischem) Querschnitt. Bei diesen beträgt die Auslöschungsschiefe ca. 20° zu einer der nicht näher charakterisierbaren Kanten. Höchstens monokline Symmetrie.

Aus Chloroform fällt das Benzylfluoren in Tröpfchen, die zu scheibenförmigen Aggregaten mit radialer Struktur erstarren.

Ziemlich schwer löslich in Alkohol (auch in der Hitze) und in Gasolin, leicht in den andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1) 0,2255 g (durch Al Hg erhalten) — 0,7739 g CO_2 0,1260 g H_2O

2) 0,2510 g („ Na „) 0,8635 0,1422

0,3378 g erzeugten in 25,5 g Nitrobenzol ($\Gamma = 70{,}7$) Gefrierpkts.-Ern. von 0,41°.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{20}H_{16}$	1.	2.
C	93,75	93,60	93,83%
H	6,25	6,21	6,29%
M	256	228	

Benzylfluoren gibt mit Benzaldehyd und konzentrierter SO_4H_2 bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine intensive violette Färbung,[1]) die mehrere Tage beständig ist.

Auf Zusatz von Wasser geht sie in Blau über und verschwindet zuletzt. Alkohol stört nicht.

Benzylfluoren allein gibt mit konzentrierter Schwefelsäure nur schwache rötlich-grünliche Fluorescenz, Benzaldehyd allein färbt sich gelb. Mit Aldehyden und Na-Äthylat tritt Kondensation nicht ein.

Überführung in Dibenzylfluoren.

(Siehe S. 27.)

1 g Benzylfluoren wurde mit 2 g Benzylchlorid und 6 g KOH in Einschlussrohr 7^h auf 230° erhitzt, das Rohr zerstossen, der Inhalt mit HCl angesäuert. Wasserdampfdestillation liefert einen nach dem Erkalten halbfesten braunen Rückstand, mit Alkokol flüchtig gewaschen, aus Ligroin einmal umkrystallisiert: 0,6 g farblose Prismen. Smp. 146/7°. Abermals aus Ligroin umkrystallisiert: Schmelzpunkt 147/8°. Mischprobe mit dem gleich hoch schmelzenden Dibenzylfluoren (direkt aus Fluoren und Benzylchlorid) ergab wieder den gleichen Schmelzpunkt. Ein Gemenge mit Ausgangsmaterial (130/1°) schmolz ca. 105/125°. Somit entsteht aus dem Benzylfluoren zweifellos Dibenzylfluoren, auch durch die charakteristische Krystallform beider Körper leicht zu erkennen.

Kontrollversuch.

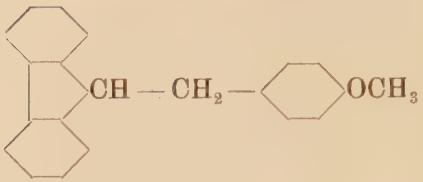
1 g Benzylfluoren in der gleichen Weise, aber ohne Zusatz von Benzylchlorid behandelt, wurde quantitativ zurückerhalten. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin in den typischen Krystallaggregaten, Smp. 130/1°. Vermischen mit Ausgangsmaterial, änderte den Schmelzpunkt nicht. Die Mischprobe mit Dibenzylfluoren (147/8°) ergab circa 110—130°.

---

[1]) Oxybenzyl-Benzyliden-Inden und ähnliche Körper geben allein schon Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure. Bühner, Dissertation München, 1902.

Anisylfluoren.

(p-Methoxybenzylfluoren.)



5 g Anisylidenfluoren werden in 200ccm Äther — reicht zur Lösung nicht aus — mit 15 g Al Hg und etwas Wasser vier Tage sich selbst überlassen. Innerhalb dieser Zeit verschwindet die gelbe Farbe der Flüssigkeit.

Der Aluminiumhydroxydschlamm liefert nach dem Auflösen in HCl nur Spuren eines organischen Körpers, der ätherische Anteil nach dem Abdampfen einen weissen krystallinischen Rückstand, der einmal aus Ligroin umkrystallisiert 3—3,5 g (= circa 60% der Theorie) harte, farblose Krystalle ergibt. Bei weiterem Umkrystallisieren wird ein völlig reines Produkt vom Schmelzpunkt 108/108,5° erhalten.

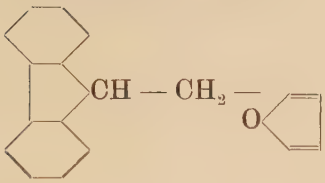
Farblose, ziemlich dicke, 6seitige rhombische Täfelchen. Die Auslöschung ist dem einen meist längeren Paar von Kanten parallel.

Leicht löslich in Benzol, Cloroform, Aceton, Essigäther, ziemlich schwer in Alkohol, Äther, Gasolin. Sehr gut umzukrystallisieren aus Ligroin oder Eisessig.

1) 0,1780 g Substanz gaben 0,5744 g CO_2 und 0,1033 g H_2O
2) 0,1411 0,4552 0,0828

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{21}H_{18}O$	1.	2.
C	88,11	88,01	87,99%
H	6,29	6,45	6,52%

Furfurylfluoren.



10 g Furfuralfluoren mit 30 g Al Hg und 250 ccm Äther, sowie etwas Wasser versetzt, sind nach zwei Tagen ziemlich, nach im ganzen fünf Tagen, völlig entfärbt.

Im $Al(OH)_3$ findet sich nur ein minimaler organischer Rückstand. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man 9,5 g (= 95% der Theorie) harte, fast rein weisse Krystalle, umkrystallisiert aus vier Teilen Sprit: 7 g, Smp. 91/2°. Dicke, farblose rhombische Prismen, in ihrer Ausbildung an Baryt-Krystalle erinnernd (mit domatischen Endflächen und gerader Auslöschung).

Ziemlich schwer löslich in Äther, Gasolin, sehr leicht in Benzol. Gut umkrystallisierbar aus Alkohol, Eisessig, Essigäther, Ligroin.

0,3094 g Substanz gaben 0,9954 g CO_2 und 0,1620 g H_2O

Berechnet für $C_{18}H_{14}O$		Gefunden
C	87,80	87,74%
H	5,69	5,82%

Reduktion von Cinnamylidenfluoren durch Al Hg.

Das Auftreten von Nebenprodukten, deren Erkennung und Trennung infolge ihrer Eigentümlichkeiten unverhältnismässig viele Mühe machte, erforderte eine grosse Anzahl verschiedener Versuche. Von über 20 etwas variirten Versuchsanordnungen hat sich die folgende als die relativ beste erwiesen, wie vielfach erprobt wurde.

Auch bei Einhaltung der hier angegebenen Bedingungen verschieben sich infolge unkontrollierbaren Einflusses der

Temperatur, der Art der Wasserzufuhr u. dergl. die Ausbeuten an den einzelnen Produkten innerhalb gewisser Grenzen nicht unerheblich.

30 g frisch bereitetes Aluminiumamalgam (siehe S. 108) und 10 g Cinnamylidenfluoren werden mit 500 ccm Äther übergossen. 20 -30 ccm Wasser werden in etwa vier Portionen im Verlauf der ersten zwei Tage zugegeben.

Schon nach einigen Minuten beginnt lebhafte Wasserstoffentwicklung. Nach circa 24^{h} ist das im Äther schwer lösliche Cinnamylidenfluoren verschwunden, die Lösung aber immer noch gelb. Erst nach 3—4 Tagen ist die Entfärbung vollständig und damit die Reduktion beendet.

(Bei Anwendung einer grösseren Menge AlHg verläuft der Prozess schneller.)

Wenn völlige Entfärbung eingetreten, giesst man, das unangegriffene Metall im Kolben lassend, den Äther samt dem voluminösen Hydroxydschlamm auf eine grosse Nutsche, saugt kräftig ab und wäscht mit Äther nach.

Behandlung der ätherischen Lösung.

Der Äther wird abgedampft. Der Rückstand ist manchmal krystallisiert, meist ölig (und dann durch Abkühlen und Reiben mit Glasstab zum Krystallisieren zu bringen). Ohne Rücksicht, ob fest oder flüssig, wird derselbe sofort — ohne erst abzukühlen — mit 50 g kaltem Gasolin tüchtig geschüttelt. Hierauf lässt man, wieder ohne Rücksicht darauf, ob alles gelöst ist oder nicht, in einem verschlossenen Gefäss einen Tag lang[1]) stehen, wobei sich event. nach dem Reiben mit dem Glasstab gelblichweisse Krystalle absetzen.

Dieselben werden abfiltriert. 0,5 g—1,0 g vom Schmelzpunkt ca. 120°.

---

[1]) Bei längerem Stehen scheiden sich aus dieser konzentrierten Gasolinlösung — nicht aus stärker verdünnter — auch Krystalle von Dihydro-Cinnamylidenfluoren aus, die gelöst bleiben sollen.

Dieser Körper (A) ist bimolekulares Monohydrocinnamylidenfluoren + Gasolin (das heisst ein Reduktionsprodukt, entstanden durch Anlagerung von 1 H und Verdoppelung des Restes, mit Krystall-Gasolin).

Das Filtrat liefert nach dem Abdampfen des Gasolins, abgekühlt, einen unreinen, gelblichen krystallisierten Rückstand. 4—7 g, meist 5,7 g, Smp. circa 80°.

Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus drei Gewichtsteilen einer Mischung von Aceton und absolutem Alkohol (1:2), erhält man etwas mehr als die Hälfte des jeweils gelösten Gewichtes zurück, in langen, fast farblosen, ganz schwach grünlich schimmernden Nadeln vom Smp. 88°. Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren (Körper B.). Aus den Mutterlaugen lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren noch eine geringe Menge gleichwertigen Präparates gewinnen.

Behandlung des Aluminiumhydroxydschlammes.

Das Aluminiumhydroxyd wird, so lange es noch ätherfeucht ist, in einem geräumigen Erlenmeyerkolben in konz. Salzsäure gelöst, wobei durch die Reaktionswärme der eingeschlossene Äther verdampft.

Sobald die Flüssigkeit nicht mehr zu heiss ist, spült man mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter. Der grauweisse, schaumartige organische Rückstand wird von den aufsteigenden Ätherbläschen an die Oberfläche der spezifisch schweren Aluminiumchloridlösung gehoben.

Man lässt die durch suspendierte Teilchen (organischer und anorganischer Natur) stark getrübte Flüssigkeit möglichst schnell und vollständig ab, und spült dann den organischen Körper samt dem unvermeidlichen Flüssigkeitsrest mit Wasser heraus. Auf solche Weise behandelt, lässt er sich leicht filtrieren.[1]) Luftrocken 2—5 g, durchschnittlich 3,2 g.

[1]) (Dieses etwas umständliche Verfahren hat seinen Grund darin, dass die schleimige Suspension sich auch nach dem Verdünnen mit viel Wasser weder durch Papier, noch durch Coliertuch richtig filtrieren lässt, indem sie das

Man extrahiert zweimal mit je der zehnfachen Gewichtsmenge siedendem Aceton. Beim Erkalten krystallisiert aus demselben ein Körper von Smp. 112/5°, Bimolekulares Monohydrocinnamylidenfluoren + Aceton. (Körper C.)

Durch Fällen mit Wasser erhält man noch eine geringe Menge desselben in weniger reinem Zustand. Im ganzen ca. 0,8 g.

Der Aceton-unlösliche Rückstand wird aus etwa der zehnfachen Gewichtsmenge siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert, erst mit Nitrobenzol, dann mit Äther gewaschen. 1—2 g Smp. ca. 252° (korr. 257°), weisse, glänzende Krystallblättchen, analysenrein. (Körper D), ein isomeres bimolekulares Monohydrocinnamylidenfluoren.

(Auf dem Filter bleibt beim Umkrystallisieren eine schwarzbraune schwammige Masse, offenbar Aluminium- und Quecksilberhaltig.)

Bei der Reduktion von 10 g Cinnamylidenfluoren erhält man also

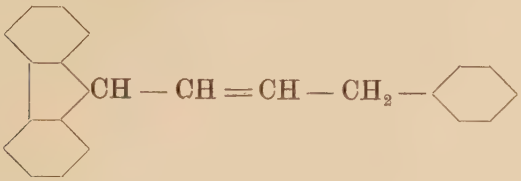
B) Dihydrocinnamylidenfluoren			siehe S. 117
Smp. 88° Hauptprod. (4—7 g) meist		5,7 g	
A) Monohydrocinnam.-Fluoren + Gasolin . . .			siehe S. 125
Smp. 120°	(0,5—1 g)	0,7 g	
C) Monohydrocinnam.-Fluoren + Aceton. . . .			siehe S. 127
Smp. 112/5°	(ca. 0,8 g)	0,8 g	
D) Isomeres Monohydrocinnam.-Fluoren			siehe S. 131
Smp. ca. 252°	(1—2 g)	1,5 g	
		8—9 g	

Filter verstopft. — Wartet man mit der oben beschriebenen Operation allzulange, so verteilen sich die bislang zusammengeballten, oben schwimmenden Partikelchen in der Flüssigkeit. In diesem Falle behilft man sich vergleichsweise noch am besten mit Anwendung mehrerer grosser glatter Filter, nicht mit der Nutsche, und nicht mit der Saugpumpe.

NB. Ausschütteln mit irgend einem Lösungsmittel ist nicht möglich, da sich der organische Rückstand nur in siedendem Nitrobenzol löst.)

Körper A und C leiten sich vom selben (bimolekularen) Monohydrocinnamylidenfluoren (Smp. 160/1° ab), (Seite 121) das in entsprechender Weise wie Aceton und Gasolin, auch Eisessig aufzunehmen vermag. (Seite 128).

Δ_2-Dihydro-Cinnamyliydenfluoren. Smp. 88°.
(α-Diphenylen- δ-Phenyl- Δ_2-Buten.)



Dihydrocinnamylidenfluoren entsteht bei der Reduktion von Cinnamylidenfluoren mit Al Hg, als äther-löslicher, gasolin-löslicher Anteil. (Körper B vgl. S. 113 ff.)

Die Ausbeute beträgt je nach gewissen — unkontrollierbaren — Umständen 40—70% des angewendeten Cinnamylidenfluorens.

Man krystallisiert um, aus drei Gewichtsteilen einer Mischung von Aceton und absolutem Alkohol (1 : 2), event. auch unvermischtem Alkohol (Sprit). Smp. 88°.

Farblose, in Masse schwach grünlich schimmernde, sehr lange, äusserst dünne und spitze Nadeln. Charakteristisch ist die schwalbenschwanzähnliche Vereinigung zweier Nadeln durch einfaches Aneinanderlagern, nicht Zwillingsbildung (da im polarisierten Licht kein Unterschied in der Beleuchtung der beiden Teile wahrzunehmen ist). Der Querschnitt erscheint mitunter deutlich quadratisch. Die gerade Auslöschung macht rhombische Symmetrie wahrscheinlich.

Sehr leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Eisessig; leicht löslich in Gasolin, Ligroin; ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol.

1) (Aus Aceton)	0,1230 g Subst.	gab. 0,4216 g CO_2	u. 0,0734 g H_2O
2) (Aus Aceton + Alk.)	0,1393	0,4775	0,0819
3) (Aus Aceton + Alk.)	0,1609	0,5536	0,0936

I. 0,4404 g erniedrigten den Gefrpkt. von 19,5 g Benzol ($\Gamma = 50{,}0$) um 0,425°

II. 0,4242 g erhöht den Siedepkt.[1]) von 12,8 g Aceton ($\Gamma = 16{,}7$) um 0,17°

III. 0,2612 g erhöhten den Siedepkt. von 16,2 g Aceton ($\Gamma = 16{,}7$) um 0,11°

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{22}H_{18}$	1.	2.	3.
C	93,62	93,48	93,49	93,84
H	6,38	6,63	6,53	6,46
M	282	266	326	245

Der Dihydrokörper ist auch bei längerem Kochen mit Alkohol oder mit Ligroin absolut beständig.

Durch alkoholisches Kali oder Piperidin geht er bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erhitzen schnell, unter Schiebung der Doppelbindung in ein Isomeres über. (Vgl. S. 132.)

In Eisessig oder Alkohol gelöst, entfärbt er grosse Mengen $KMnO_4$ sofort.

In Alkohol gelöst, reduziert[2]) Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren mit NaOH versetzte ammoniakalische Silberlösung leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren bildet ein Dibromid (Seite 119), aber kein Pikrat, wenigstens kein unter gewöhnlichen Umständen fassbares.

Gleiche Gewichtsteile Dihydro-Körper und Pikrinsäure wurden einmal in Benzol, das andere Mal in Alkohol heiss gelöst. Im ersten Fall blieb beim Erkalten der Kohlenwasserstoff gelöst, reine Pikrinsäure fiel aus, Smp. 120°, wasserlöslich. Aus Alkohol fiel ein gelb gefärbter Körper, der nach zweimaligem Übergiessen

[1]) Nach Landsberger.

[2]) Eine bei Kohlenwasserstoffen nicht allzu häufige Reaktion.

mit kaltem Alkohol weiss wurde. (Aus Alkohol umkrystallisiert, Smp. 88°) — also nur oberflächlich gefärbter Kohlenwasserstoff. — Aus Eisessig fiel wieder Pikrinsäure.)

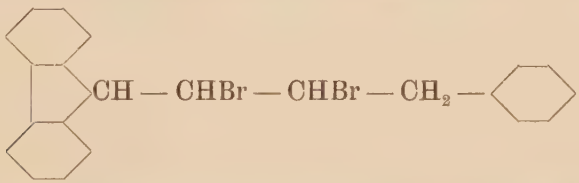
Mit Benzaldehyd und viel konzentrierte SO_4H_2 entsteht eine intensive, beständige Rotfärbung, durch Wasser zerstört. (Vgl. Benzylfluoren Seite 111).

Mit Aldehyden und Na-Äthylat tritt nicht Kondensation ein, sondern nur Umlagerung durch das Alkali.

Der Ort der Doppelbindung ergibt sich, wie (Seite 66) schon besprochen:

1. aus der Fähigkeit des Dihydrokörpers, sich unter Schiebung der Doppelbindung umzulagern, [1])
2. aus dem Verhalten des Bromadditionsproduktes, Smp. 133°. [2])

Dibromid des Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluorens. Smp. 133°.



3 g Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren, in 10 g wasserfreiem Chloroform gelöst, werden in möglichst hellem Sonnenlicht binnen ca. 5′ mit 0,6 ccm (= 1,8 g = 2 Atomen) Brom versetzt. Wenn Entfärbung eingetreten, färbt man mit einem Tropfen überschüssigen Broms die Lösung rot, und lässt in flacher Glasschale verdunsten. Vor dem vollständigen Eintrocknen veranlasst man durch Zusatz einiger Tropfen Gasolin und durch Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation des Dibromids (Flocken). Nach einigen Stunden erhält man dann eine völlig trockene, grauweise, poröse und pulverisierbare Masse, 4,8 g, zweimal aus vier Teilen Ligroin umkrystallisiert, mit Gasolin gewaschen, Smp. 133° (unzersetzt).

[1]) Vgl. S. 132.
[2]) Vgl. S. 120.

Rein weisse, lange, äusserst dünne Krystalle, zu baumwollartig aussehender Masse verfilzt.

Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Gasolin, Ligroin, Eisessig. Beim Kochen mit Xylol — nicht Benzol oder Ligroin — tritt Zersetzung ein unter Braunfärbung. Statt durch Umkrystallisieren aus Ligroin, kann man auch durch Lösen in heissem Benzol und Fällen mit Gasolin reinigen.

1) 0,2332 g Substanz gaben 0,5080 g CO_2 und 0,0886 g H_2O
2) 0,1857 0,4045 0,0683
3) 0,1996 0,4348 0,0764
0,2671 0,2286 g AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}Br_2$	Gefunden 1.	2.	3.
C	59,73	59,41	59,41	59,41 %
H	4,07	4,22	4,09	4,25 %
Br	36,20	36,42		

Reduktion durch Zn-Staub.

1 g Dibromid blieb, in 60 g Eisessig aufgeschlämmt (nicht ganz gelöst), mit 10 g Zn-Staub bei gew. Temperatur 16^h stehen (kalter Wintertag).

Nach dem Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich 0,3 g weisse, etwas wollige, bromfreie Krystalle; Löslichkeitsverhältnisse und Aussehen wie vom Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren. — Smp. 85/86°. Die Mischprobe ergab 86/87°, also Identität.

Somit wurden glatt 2 Atome Brom wieder abgespalten.

Abspaltung von 2 BrH durch alkoholisches KOH.

0,5 g Dibromid werden mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (= 5 g KOH) ohne Verdünnungsmittel[1]) zehn Minuten

[1]) Andernfalls tritt Verschmierung ein.

gekocht. Es geht nicht vollständig in Lösung, scheint sich aber zu verändern. Mit verdünnter Schwefelsäure fällt man hellgelbe, gut filtrierbare Flocken, lufttrocken, 0,3 g, Smp. ca. 130°. Einmal aus Eisessig umkrystallisiert, mit Alkohol gewaschen, gelbe Kryställchen, Smp. 151/2°, noch einmal aus Essigäther, Smp. 152°. Mischprobe mit Cinnamylidenfluoren, Smp. 153,5° ergab 153°, also Identität.

Die Rückbildung von Cinnamylidenfluoren macht die Formel

$$(C_6H_4)_2{>}CH-CHBr-CHBr-CH_2-C_6H_5$$

und damit für den zu grunde liegenden Kohlenwasserstoff

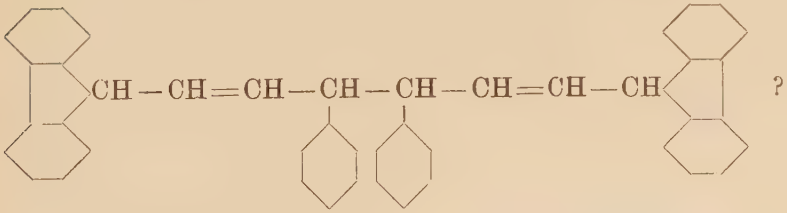
$$(C_6H_4)_2{>}CH-CH=CH-CH_2-C_6H_5$$

äusserst wahrscheinlich. (Vgl. S. 66.)

Sowohl das eben besprochene Dibromid (133°), als auch das isomere (vom Smp. 94/100°), das zum umgelagerten Dihydrocinnamylidenfluoren gehört, schmilzt für sich unzersetzt. Ein Gemenge beider Bromide schmilzt aber nicht nur tiefer (84 bis 90°), sondern merkwürdigerweise unter Zersetzung (Braunfärbung, Gasentwicklung).

(Bimolekulares) **Monohydro-Cinnamylidenfluoren.** Smp. 160/1°.

(1,6-Difluoryl- 3,4-Diphenyl- Δ 1,5-Hexadiën?)



und seine Verbindungen mit Lösungsmitteln.

Das bimolekulare Monohydrocinnamylidenfluoren, Smp. 160/1°, bildet sich als eines der Nebenprodukte bei der Reduktion von Cinnamylidenfluoren mit Al Hg. Da es aber die Eigenschaft hat, beim Umkrystallisieren gewisse Lösungsmittel mitzunehmen,

wird es (bei dem Seite 113 beschriebenen Verfahren) zunächst nicht in Substanz, sondern in einer lockeren Verbindung mit Gasolin bezw. Aceton erhalten.

Infolge der Schwerlöslichkeit in Äther findet sich nur ein Teil des Monohydrokörpers in demselben. Er wird nach dem Abdampfen durch seine Schwerlöslichkeit in Gasolin vom Dihydrokörper getrennt. Produkt A. (Seite 115 ff.) Gasolinhaltig. Smp. ca. 120°.

Der Rest ist im Rückstand aus dem Aluminiumhydroxyd enthalten und wird durch seine Löslichkeit in Aceton vom Isomeren vom Smp. 252° getrennt. Produkt C. (Seite 116 ff.) Acetonhaltig. Smp. 112/5°.

Den freien Monohydrokörper, Smp. 160/1°, erhält man aus seinen Verbindungen mit Lösungsmitteln, aus den einzelnen, oder aus einem beliebigen Gemenge derselben:

I. Durch Erhitzen auf ca. 105° unter Ausschluss der Luftoxydation. (Siehe S. 126 ff.)

II. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin, oder Benzol, mit denen er sich nicht verbindet.

Letztere Methode ist weitaus die bequemere.

Aus den bei der Reduktion mit AlHg gewonnenen Rohprodukten (A u. C.) erhält man das reine bimolekulare Monohydrocinnamylidenfluoren, Smp. 160/1°, schon durch einmaliges Umkrystallisieren aus ca. 10 Teilen kochenden Ligroins in einer Ausbeute von über 60% (des Rohprodukts), als weisses Krystallpulver.

Kurze, dicke, parallel den Prismenkanten gestreifte, wohl rhombische Krystalle, von gerader Auslöschung und rhombischem Querschnitt.

Schwieriger als Dihydrocinnamylidenfluoren, aber immer noch ziemlich leicht löslich in heissem Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform; ziemlich schwer in heissem Ligroin, heissem Eisessig, kaum löslich in Gasolin, Äther, Alkohol, Äthylenbromid, kaltem Ligroin.

Von den genannten Lösungsmitteln fallen beim Abkühlen in lockerer Verbindung mit aus: Eisessig in molekularem Verhältnis, Aceton und Gasolin; letzteres nur unter gewissen Umständen. (Vgl. S. 126.)

Die Krystall-lösungsmittel-haltigen Körper lösen sich in sämtlichen Solventien bedeutend leichter, als der freie Kohlenwasserstoff.

Analysen: Freies Hydrocinnamylidenfluoren aus Ligroin. Smp. 160/1°.

1) 0,1707 g Substanz gaben 0,5874 g CO_2 und 0,0964 g H_2O
2) 0,2287 0,7870 0,1262
3) 0,2334 0,8050 0,1294
4) 0,1431 0,4914 0,0796

	Berechnet für			Gefunden			
	$C_{22}H_{16}$	$(C_{22}H_{17})_2$	$C_{22}H_{18}$	1.	2.	3.	4.
C	94,29	**93,95**	93,62	93,85	93,85	94,07	93,66 %
H	5,71	**6,05**	6,38	6,27	6,13	6,16	6,18 %

Die Analysen stimmen am besten auf $(C_{22}H_{17})_2$. Die Substanz von 1, (2 u. 3), 4 rührte von verschiedenen Reduktionsversuchen her.

Prüfung auf Konstanz beim Erhitzen.

Eine Probe der Substanz wurde in einer sog. Trockenente im Xylolbad[1]) erhitzt, unter Durchleiten eines mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Natronkalk gereinigten Wasserstoffstroms. Luftdichter Abschluss durch Eintauchen des Gasableitungsrohres in Schwefelsäure.

Angewendet . . . . . 0,1356 g
$^1/_2{}^h$ auf 125° erhalten . . . 0,1356 g
0 Völlig konstant.

Auch Schmelzpunkt unverändert.

[1]) Mit entsprechend ausgeschnittener Asbestplatte bedeckt und mit Thermometer versehen.

Molekulargewichtsbestimmungen.

$$M = 100 \frac{g\ \Gamma}{G\ \Delta}$$

Lösungsmittel u. Constante Γ.		g	G	Δ	M
				G.-P.-Erniedr.	
I. Benzol 50,0	1)	0,2677	19,5	0,16	429
	2)	0,4041	19,5	0,24	431
II. Nitrobenzol 70,7	3)	0,2706	25,0	0,16	478
	4)	0,4720	25,0	0,31	431
III. Äthylenbromid 118,0	5)	0,2874	36,0	0,17	554
	6)	0,8362	37,8	0,55	474
	7)	0,3272	33,0	0,255	459
	8)	0,3956	39,7	0,245	480
	9)	0,2446	32,0	0.17	531
				S.-P.-Erh.[1])	
I. Chloroform 36,6	10)	0,3520	28,1	0,08	573
	11)	0,8698	36,6	0,14	621
	12)	0,7625	17,7	0,27	584
II. Benzol 26,7	13)	0,6447	13,2	0,21	621
	14)	0,6361	16,4	0,18	575
III. Aceton 16,7	15)	0,3284	11,7	0,085	551
	16)	0,3984	10,9	0,105	581
	17)	0,3518	12,7	0,09	514

Berechnet für	$C_{22}H_{18}$	$(C_{22}H_{18}) \times 1\frac{1}{2}$	$(C_{22}H_{17})_2$
	282	423	**562**

Die acht Bestimmungen durch Siedepunkts-Erhöhung, deren Mittel 577 ergibt — zwischen den äussersten Grenzen 514 und 621 —, stellen das dopelte Molekulargewicht: 562 sicher. Hierzu kommen noch zwei Werte durch Gefrierpunktserniedrigung 5) und 9).

[1]) Nach Landsberger.

Warum die sieben übrigen in der Kälte erhaltenen Zahlen nicht stimmen, ist unaufgeklärt. Sie liegen etwas über dem $1^1/_2$fachen Wert des einfachsten denkbaren Molekulargewichts.

Dass das Lösungsmittel nicht die Schuld an der Abweichung trägt, sondern die Temperatur, beweist vor allem das Benzol. Man sollte aber eher in der Hitze die kleineren Molekurgewichte erwarten.

Die Konzentration steht in keiner einfachen Beziehung zu den gefundenen anormalen Werten. Es wurde trotz sorgfältiger Überwachung nicht bemerkt, dass sich beim Abkühlen die gelöste Substanz etwa teilweise ausgeschieden hätte.

Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren $C_{22}H_{18}$ und der isomere Δ_1- (oder Δ_3) -ungesättigte Kohlenwasserstoff verhalten sich ganz normal[1]) in heisser wie kalter Lösung. Vom Körper Smp. 252° konnte eine Molekulargewichtsbestimmung überhaupt nicht ausgeführt werden.

Hydrocinnamylidenfluoren nimmt Brom nur äusserst langsam auf, wobei BrH-Entwicklung nicht bemerkt wurde.

(Bimolekulares) Monohydro-Cinnamylidenfluoren + Gasolin.

Smp. ca. 120° (160°).

Dieser Körper entsteht direkt bei der Reduktion von Cinnamylidenfluoren mit AlHg, wenn man den Rückstand aus der Ätherlösung mit Gasolin ausschüttelt. (Körper A. siehe S 115 ff.)

Nach eintägigem Stehen, vom Gasolin — das den Dihydrokörper gelöst enthält — abfiltriert, mit Gasolin gewaschen, an der Luft getrocknet, stellt er ein gelbliches Krystallpulver dar, das sich ohne chemische Veränderung nicht weiter reinigen lässt. Ausbeute 5—10% des angewendeten Cinnamylidenfluorens.

---

[1]) Vgl. S. 117 u. 132.

Die Substanz schmilzt im Röhrchen scharf zu einer wasserhellen Flüssigkeit bei ca. 120° (Entweichen von Gasbläschen bemerkbar) und erstarrt allmählich wieder, auch beim weiteren langsamen Erhitzen, um bei ca. 160° wieder zu schmelzen. D. h. bei ca. 120° schmilzt der Körper im Krystallgasolin, das dann zugleich entweicht.

Alle Versuche, durch Umkrystallisieren des Hydrocinnamylidenfluorens 160/1° aus Gasolin dasselbe Produkt zu erhalten, schlugen bis jetzt fehl. Nur die Bedingungen, welche bei der Verarbeitung der Reduktionsprodukte eingehalten wurden (siehe S. 113 ff.), scheinen die Aufnahme des Gasolins in das Krystallmolekül zu ermöglichen, aber auch ausnahmslos immer zu bewirken.

Umgekehrt geht das gasolinhaltige Produkt, durch einfaches Erhitzen, durch Umkrystallisieren aus Ligroin, durch Lösen in heissem oder auch kaltem Benzol, selbst wenn man wieder mit Gasolin ausfällt, glatt in den freien Kohlenwasserstoff vom Smp. 160/1° über.

Durch Umkrystallisieren des gasolinhaltigen Körpers aus Aceton oder aus Eisessig wird das Gasolin durch diese Flüssigkeiten ersetzt. Man erhält die gleichen Produkte, wie aus dem freien Kohlenwasserstoff, mit Krystall-Aceton und Krystall-Eisessig.

Die von Hydrocinnamylidenfluoren aufgenommene Gasolinmenge beträgt ca. 4,5 %.

Gewichtsverlust beim Erhitzen.

Die gasolinhaltige Substanz wurde in einer Ente im Xylolbad erhitzt, unter Durchleiten eines mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstroms. Luftdichter Verschluss wurde durch Eintauchen des Gasableitungsrohres in Schwefelsäure hergestellt.

Angewendet	0,1476 g
Nach 1/2^h Erhitzen auf 125° .	0,1410 g
Nach weiterer 1/2^h	konstant
Abnahme	0,0066 g = 4,47 %.

Smp. des Rückstandes ca. 150—159°. Mischprobe mit Körper 160/1° ergab ca. 153—160°, also Identität.

Infolge Fehlens eines Natronkalkrohres wurde die Substanz wohl durch mitgerissene Säuretröpfchen etwas angegriffen.

Da ein molekulares Verhältnis nicht zu erkennen, wurde auf eine Analyse verzichtet.

(Bimolekulares) Monohydro-Cinnamyliden-Fluoren + Aceton.

Smp. 112/5° (160°).

Entsteht (als Körper C, Seite 116) bei der Reduktion von Cinnamylidenfluoren mit AlHg, wenn man den organischen Rückstand aus dem in HCl gelösten Aluminiumhydroxyd mit Aceton extrahiert. Ausbeute ca. 8% des Cinnamylidenfluorens.

Denselben Körper erhält man aus dem freien Kohlenwasserstoff, sowie aus den gasolin- und eisessighaltigen Produkten, durch Umkrystallisieren mit Aceton.

Das gelblich weisse Krystallpulver schmilzt bei 112/5° im Aceton, das dann entweicht, wird fest und schmilzt wieder bei ca. 160°. Es verhält sich im übrigen wie der gasolinhaltige Körper (Seite 126).

Gewichts-Verluste beim Erhitzen.

Der acetonhaltige Körper wurde im Wasserstoffstrom (gereinigt durch konzentrierte SO_4H_2 und Natronkalk)[1]) erhitzt.

Angewandte Substanz . . .	0,1838 g
3/4^h auf 125° erhitzt . . .	0,1806 g
Nach weiteren 30 Minuten .	konstant.
Abnahme	0,0032 g = 1,74%,

kein molekulares Verhältnis.

Der Rückstand schmilzt bei 159/60°. Mischprobe bestätigt die Indentität mit dem erwarteten Kohlenwasserstoff.

[1]) Ohne Natronkalk tritt Veränderung durch mitgerissene Säuren ein.

Bimolekulares Monohydro-Cinnamylidenfluoren + 1 Molekül Eisessig.

$(C_{22}H_{17})_2 + CH_3CO_2H$. Smp. ca. 124° (160°).

Während bei dem Aceton- und Gasolin-haltigen Produkt die Menge des Krystall-Lösungsmittels kein molekulares Verhältnis zeigt und wahrscheinlich auch innerhalb gewisser Grenzen schwankt, wird von Eisessig stets 1 Molekül aufgenommen. Es ist für das Resultat ganz gleichgültig, ob man den reinen oder lösungsmittelhaltigen Kohlenwasserstoff aus Eisessig umkrystallisiert. (20 Teile Eisessig.)

Das Verhalten des eisessighaltigen Körpers ist ganz genau dem der vorher beschriebenen entsprechend.

Glänzende kleine Kryställchen, schmelzen ca. 124°, nie ohne kleinen Rückstand; der Rest verschwindet bei ca. 160°.

1) 0,2156 g Substanz gaben 0,7024 g CO_2 und 0,1210 g H_2O
2) 0,1692 0,5516 0,0968

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{22}H_{18}+{}^1/_2CH_3CO_2H$	$(C_{22}H_{17})_2+CH_3CO_2H$	1.	2.
C	(88,46)	**88,75**	88,85	88,91%
H	(6,41)	**6,11**	6,24	6,36%

Auch diese Analysen lassen erkennen, dass der Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung $(C_{22}H_{17})_n$ und nicht $C_{22}H_{18}$ besitzt.

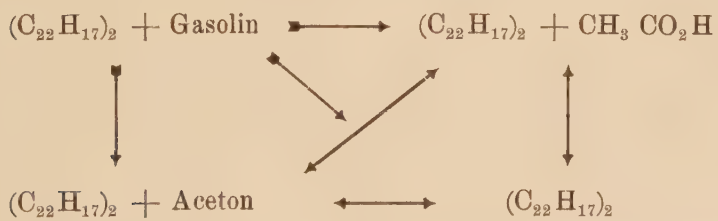
Beim Erhitzen an der Luft wird der Gewichtsverlust nicht konstant. Zersetzung ist auch am Geruch bemerkbar.

Erhitzen im Wasserstoffstrom (wie S. 126) bringt aber den Beweis, dass auf 1 Molekül $(C_{22}H_{17})_2$ 1 Molekül CH_3CO_2H aufgenommen worden war. Leider wurde der Wasserstoff nur durch Schwefelsäure, nicht auch durch Natronkalk gereinigt was die Genauigkeit des Versuches beeinträchtigt.

	1.	2.	3.	Berechnet für
Angew.:	0,1372	0,1397	0,1838 g	$(C_{22}H_{17})_2$ + CH_3CO_2H
$^1/_2{}^h$ auf 125°	0,1242	0,1256	0,1672 g	
1^h auf 125°	konstant	0,1254	0,1668 g	
Abnahme:	0,0130	0,0143	0,0170 g	CH_3CO_2H
	9,48	10,23	9,25 %	9,65%

1. und 2. waren aus gasolinhaltigem Körper, 3. aus reinem Kohlenwasserstoff durch Umkrystallisieren aus Eisessig dargestellt. Der Rückstand erwies sich stets als lösungsmittelfreier Kohlenwasserstoff vom Smp. ca. 160°. (Mischprobe.)

Zusammenfassung: Die zuletzt genannten Körper lassen sich nach folgendem Schema ineinander überführen.



Ein Gemisch von reinem Kohlenwasserstoff mit lösungsmittelhaltigem verhält sich wie ein einheitlicher Körper von geringerer Reinheit.

Ich glaube, dass die angegebenen Eigenschaften darthun, dass nicht etwa eine mechanische Verunreinigung vorliegt, sondern dass der Kohlenwasserstoff, vielleicht infolge seiner komplizierten Struktur (?) mit Krystall-Gasolin und -Aceton krystallisiert;[1]) auch für den Eisessig halte ich es für wahrscheinlich, dass er nur dem Krystallmolekül, nicht dem chemischen

[1]) Wie z. B. Krystallbenzol nichts seltenes ist.

angehört. Es sind zwar zahlreiche Fälle bekannt, in denen sich Eisessig an C=C-Doppelbindung anlagert, selbst in Kohlenwasserstoffen. Addition von Essigsäure an tertiäres Amylen[1]) (Trimethyläthylen) und an Caprylen[2]) etc., unter Bildung gesättigter Ester; an l. Camphen[3]) u. s. w. Aber im Vergleich mit diesen Beispielen geht die Aufnahme und Abgabe von Eisessig beim Hydrocinnamylidenfluoren viel zu leicht vor sich. Zudem sind seine Doppelbindungen sonst sehr wenig additionsfähig.

Von allen Kohlenwasserstoffen der ganzen Gruppe ist das Hydrocinnamylidenfluoren 160/1° der einzige, der das Vermögen zeigt, mit Lösungsmittel zu krystallisieren.

Wenn dies auch an sich von keinem weiteren Interesse ist, so mussten die vorliegenden Verhältnisse doch aufgeklärt werden, um die Trennung der verschiedenen Reduktionsprodukte des Cinnamylidenfluorens zu ermöglichen, welche auf den ersten Blick weit zahlreicher scheinen, als sie in Wirklichkeit sind.

Aus Bildungsweise, Analyse und Molekulargewicht folgt, dass das Hydrocinnamylidenfluoren vom Smp. 160/1° ein Difluoryldiphenylhexadiën sein muss. Doch ist der Ort der Doppelbindungen und die Stelle, an der die beiden Reste zusammengetreten sind, nicht bekannt. Nur die Analogie der Bildung, mit der Entstehung pinakonartiger (wasserstoffärmerer, bimolekularer) Reduktionsprodukte bei ungesättigten Ketonen und Estern gestattet, die an die Spitze gestellte Formel als nicht unwahrscheinlich in Vorschlag zu bringen (vergl. S. 60). Hiebei ist angenommen, dass der Wasserstoff neben den negativen Fluorenrest (wie er neben das Carbonyl tritt) getreten ist, und die Vereinigung der beiden gleichen Radikale in 1,4 Stellung dazu stattgefunden hat.

---

[1]) Konowalow, B. 21/466, R. Ph. Ch. II. 380 (1888).
[2]) Béhal, B. 25/463, R. C. r. 114/676 (1892).
[3]) Lafont, B. 20/478, R. C. r. 104/1717 (1887).

Isomeres Monohydrocinnamylidenfluoren
von unbekannter Molekulargrösse
$(C_{22}H_{17})x$ Smp. 252° (korr. 257°)

bleibt bei der Reduktion von Cinnamylidenfluoren mit Al Hg nach Auflösen des $Al(OH)_3$ in HCl und Extrahieren des organischen Rückstandes mit kochendem Aceton, zurück (mit unorganischen Substanzen verunreinigt). Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, mit Äther gewaschen (Körper D, Seite 116 ff.), bildet es weisse, glänzende (rhombische) Blättchen, manchmal nach einer Richtung gestreckt, von gerader Auslöschung und starker Doppelbrechung. — Ausbeute 10—20% des Cinnamylidenfluorens.)

Der Schmelzpunkt wird auch durch weiteres Umkrystallisieren (aus ca. 5 Teilen siedendem Nitrobenzol) nicht höher als auf ca. 252°, korr. 257° gebracht, zeigt sich aber abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens, der Weite des Schmelzröhrchens etc.

Auch in der Hitze so gut wie vollständig unlöslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser in siedendem Nitrobenzol und Xylol (weniger geeignet).

Der Kohlenwasserstoff addiert kein Brom. In der Hitze tritt Substitution unter H Br-Entwickelung ein.

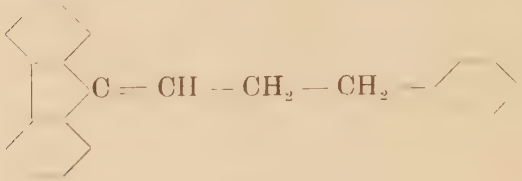
1)	0,1958 g Substanz gaben	0,6738 g CO_2 und	0,1088 g H_2O
2)	0,1852	0,6368	0,1037
3)	0,1460	0,5021	0,0828
4)	0,1328	0,4572	0,0734
5)	0,1522	0,5231	0,0828

	Berechnet für	Gefunden				
	$(C_{22}H_{17})x$	1.	2.	3.	4.	5.
C	93,95	93,85	93,78	93,79	93,89	93,74%
H	6,05	6,17	6,22	6,30	6,14	6,04%

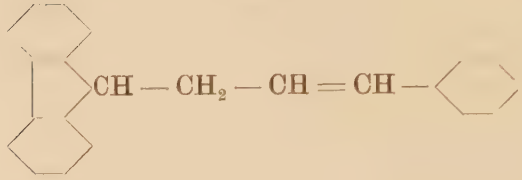
Die Schwerlöslichkeit des Körpers verhinderte eine weitere Untersuchung.

Umgelagertes Dihydrocinnamylidenfluoren. Smp. 81/2°.

(α-Diphenylen-δ-Phenyl-Δ_1- oder Δ_3-Buten.)



oder



Umlagerung durch Na-Äthylat.

In 50 ccm absolutem Alkohol werden erst 2 g Na gelöst, dann 5 g Dihydrocinnamylidenfluoren, Smp. 88°, zugegeben, die sich nicht vollständig lösen, sondern als Öl suspendiert bleiben. Nach zweistündigem Kochen am Rückflusskühler erstarrt das abgesetzte Öl beim Abkühlen und Reiben zu einer gelblich-weissen Masse, 4,4 g. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus der 12—15fachen Menge Sprit, rein, Smp. 81/2° (3,1 g). Aus den alkoholischen Mutterlaugen lässt sich durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure der Rest, aber unrein, gewinnen. Die gelbliche Farbe rührt nur von Spuren einer fremden Beimengung her, und lässt sich durch Al Hg in Äther leicht beseitigen, ohne dass sich die Eigenschaften des Körpers sonst im mindestens verändern.

Die Umlagerung findet langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur statt. Konzentration und Alkalimenge lassen sich innerhalb ziemlich weiter Grenzen variieren, ohne Ausbeute und Reinheit des Produktes wesentlich zu verändern. Länger als 2^h zu erwärmen, ist unnötig.

Umlagerung durch Piperidin.

Durch Piperidin, in kleinerer und grösserer Menge, erhält man auch bei langem Kochen ein weniger reines Umlagerungsprodukt, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol auf keinen höheren Schmelzpunkt als 80/1° (statt 81/2°) gebracht werden kann, selbst dann nicht, wenn man mit dem Endprodukt die gesamte Operation noch einmal vornimmt. Offenbar wird durch Piperidin ein Gleichgewichtszustand hervorgerufen, in dem das primäre Produkt noch in grösserer Menge vorhanden ist. Die wenig verschiedene Löslichkeit der Isomeren gestattet dann keine vollständige Trennung mehr.

Man kommt aber auch mit Hilfe des Piperidius zu einem völlig reinen Umlagerungsprodukt, wenn man dasselbe als Pikrat aus dem Gemenge ausfällt. Unverändertes Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

5 g Δ_2-Dihydrocinnamylidenfluoren (88°) werden mit 50 ccm absolutem Alkohol und 2 g Piperidin am Rückflusskühler gekocht, wobei sie äls Öl suspendiert bleiben. Nach 5^h giesst man in stark verdünnte Schwefelsäure. Die Gesamtmenge wird mit 5 g Pikrinsäure zusammen in 20 g kochendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des gelben Pikrates. Zweimal mit Alkohol gewaschen: Smp. 128/9 (analysenrein).

Man zersetzt durch mehrfaches Waschen mit kaltem wässrigem Ammoniak oder besser, durch Fällung der alkoholischen Lösung mit wässrigem Ammoniak. Rückstand: 4,9 g gelblicher, feinflockiger Kohlenwasserstoff. Einmal aus Sprit (12 Teile) umkrystallisiert Smp. 81/2°.

Die gelbliche Farbe des reinen Produktes rührt auch hier nicht von Resten der Pikrinsäure, sondern von einer äusserst geringen Beimengung eines Oxydationsproduktes (?) her.

Will man das Umlagerungsprodukt ganz farblos erhalten,[1]) so wie man es bei der Reduktion aus seinem Dibromid, durch

[1]) Was nicht einmal zur Analyse nötig wäre.

Zn und Eisessig bekommt, so verfährt man am besten folgendermassen, wobei man auch die unreine Fällung aus den Mutterlaugen verwenden kann:

Man lässt mit der sechsfachen Gewichtsmenge Al Hg und etwa dem 40fachen Gewicht Äther, sowie etwas Wasser einen Tag lang stehen (schon nach wenigen Stunden ist die anfangs gelbliche Lösung entfärbt), dampft den Äther ab, löst den schneeweissen Rückstand[1]) mit der gleichen Gewichtsmenge Pikrinsäure in kochendem Eisessig, zersetzt das auskrystallisierte Pikrat mit wässrigem Ammoniak — genau wie oben, und krystallisiert aus Alkohol (einmal) um. Ganz rein, weiss, Smp. 81/2°, identisch mit den direkt erhältlichen schwach gelben Produkten.

Das Δ_1- (oder Δ_3)- Dihydrocinnamylidenfluoren, sei es durch Na-Äthylat oder Piperidin erhalten, stellt in gereinigtem Zustand ein absolut weisses bezw. farbloses — sonst gelbliches — lockeres Pulver dar, das unter dem Mikroskop leicht als krystallinisch erkannt wird. Bei langsamem Auskrystallisieren aus verdünnter Lösung erhält man deutliche, auch mit blossem Auge sichtbare Krystalle.

Wasserhelle, scheinbar rhombische, länglich sechsseitige Blättchen, oft in mannigfacher Verwachsung. Die Auslöschung ist parallel dem längsten Kantenpaar.

Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Gasolin. Gut umkrystallisierbar aus Eisessig und Ligroin, weitaus am besten aus Alkohol. (12 Teile.)

Fällt aus konzentrierter Lösung als bald erstarrendes Öl, aus verdünnter sofort krystallinisch. Der Schmelzpunkt 81/2° wird durch Vermischen des Körpers mit dem Isomeren vom Smp. 88°, auf ca. 70° herabgedrückt.

1) Mit Na-Äthylat umgelag.	0,1993 g	0,6834 g CO_2	0,1160 g H_2O
2) „ Piperidin „	0,0748	0,2562	0,0420
3) „ „ „	0,1029	0,3526	0,0604

0,1760 g erteilten 28,8 g Nitrobenzol ($\Gamma = 70{,}7$) Gefrierpkts.-Ern. von 0,17°

[1]) Der stets Spuren einer unbekannten, fremden Beimengung enthält, welche den Smp. stark herunterdrückt (ca. 78° statt 82°).

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{22}H_{18}$	1.	2.	3.
C	93,62	93,52	93,41	93,45 %
H	6,38	6,47	6,24	6,52 %
M	282	254		

Mit AlHg in Äther lässt sich die Doppelbindung nicht reduzieren. Veränderung tritt aber insoferne ein, als die gelbe Verunreinigung entfernt wird, und der Schmelzpunkt des aus dem Äther erhaltenen weissen Produktes merkwürdigerweise stets etwas tiefer liegt als der des verwendeten Materials. Mit Hilfe des Pikrates lässt sich, wie schon beschrieben der lediglich gereinigte Kohlenwasserstoff vom richtigen Schmelzpunkt fast quantitativ wieder gewinnen.

Bei mehrmonatlichem Aufbewahren verschmiert das Umlagerungsprodukt, wenn es noch Spuren von (wahrscheinlich alkalischen) Verunreinigungen enthält, unter Gelbfärbung. Ganz reines, absolut weisses Produkt hält sich unverändert.

Es kondensiert sich in alkalisch-alkoholischer Lösung nicht mit Aldehyden. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reduziert.

Über Vermutung betr. Lage der Doppelbindung, siehe S. 66.

Δ_1- oder Δ_3-Dihydrocinnamylidenfluoren-Pikrat.

$$C_{22}H_{18} + C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Je 1 g der beiden Komponenten, in zusammen 5 g siedendem Eisessig gelöst, liefern nach dem Erkalten und zweimaligem Waschen mit Sprit, 1,8 g Pikrat, Smp. 128/9° (quantitativ und analysenrein.)

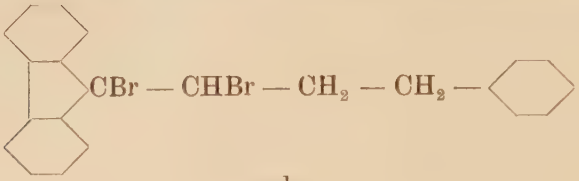
Sehr gut umkrystallisierbar aus (12 Teilen) Alkohol oder Eisessig. Auch in den andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es meist ganz ohne Zersetzung löslich.

Rotgelbe, seidenglänzende, zum Teil sehr spitz zulaufende rhombische Nadeln mit lebhafter Doppelbrechung und paralleler Auslöschung. Der Querschnitt ist scheinbar 6seitig.

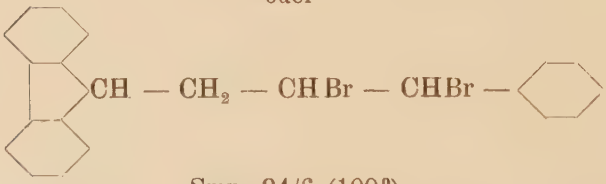
1) 0,2068 g Substanz gaben 15,4 ccm N (16°, 720 mm)
2) 0,1622 . . 11,6 (13,5°, 725 mm)

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{28}H_{21}O_7N_3$	1.	2.
N	8,22	8,21	8,04%

Dibromid des umgelagerten Dihydrocinnamyliden-Fluorens.



oder



Smp. 94/6 (100°).

2 g ganz reiner Kohlenwasserstoff vom Smp. 81/2° in 5 g alkoholfreiem Chloroform gelöst, werden mit 22,8 ccm einer 4%igen Lösung von Br in CCl_3H bei gewöhnlicher Temperatur versetzt (= 1,14 g = 2 Atome Brom); die letzten 2 ccm Bromlösung werden nicht mehr momentan entfärbt. Der nach dem freiwilligen Verdunsten des Chloroforms verbleibende gelbe Sirup ist durch Reiben und Impfen allein kaum zum Krystallisieren zu bringen, augenblicklich aber auf Zusatz eines Tropfens Chloroform und einer geringen Menge Gasolin. Mit Gasolin gewaschen, 2,2 g schweres weisses Krystallpulver. Zur weiteren Reinigung löst man in heissem Ligroin, unter Zusatz von Gasolin während des Erkaltens; Smp. 94/96°, ganz klar erst bei 100°.

Ein Gemisch mit dem isomeren Dibromid v. Smp. 133°, zeigt (wie S. 121 erwähnt) bedeutende Schmelzpunktserniedrigung. Die für sich unzersetzt schmelzenden Bromide zersetzen sich übrigens gegenseitig. (Braunfärbung, Gasentwicklung.)

Ziemlich löslich in Gasolin, sehr leicht in warmem Ligroin, äusserst leicht in Chloroform, Aceton, Benzol.

0,2273 g Substanz gaben 0,1928 AgBr.

Berechnet für $C_{22}H_{18}Br_2$		Gefunden
Br	36,20	36,09%

Mit Zn-Staub und Eisessig liefert das Dibromid nach 18stündigem Stehen, bei gewöhnlicher Temperatur, den Kohlenwasserstoff vom Smp. 81/2° rein und schneeweiss zurück. Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali tritt Verschmieren ein. Cinnamylidenfluoren konnte nicht isoliert werden.

Weitere Reduktionsversuche mit Al Hg.

αδ-Diphenylbutadiën.[1])

1 g Diphenylbutadiën $C_6H_5CH = CHCH = CHC_6H_5$, Smp. 147/8° blieb, in 100 g Äther (nicht völlig gelöst), mit 10 g Al Hg und etwas Wasser einen Tag stehen. Der Rückstand nach Abdestillieren des Äthers mit Äther gewaschen, war 1 g unverändertes Ausgangsmaterial. Smp. 147/8. Mischprobe bestätigte die Identität.

Ein zweiter Versuch, bei welchem 150 g Äther angewendet wurden, um vollständige Lösung zu erreichen, lieferte nach achttägigem Stehen 0,9 g unverändert zurück.

Anthracen.

1 g leicht gelbstichiges Anthracen, Smp. 209/10° (unkorr.), blieb in 100 g Äther aufgeschlämmt, über 10 g Al Hg mit etwas Wasser ca. 15 Stunden stehen Der Rückstand nach Abdampfen des Äthers, 0,5 g, Smp. 209°/10 war unverändertes Anthracen, von bläulich weisser Fluorescenz (Rest wohl im Aluminiumhydroxyd eingeschlossen).

---

[1]) Rebuffat, G. 15/107 (1885), 20/154 (1890). Thiele, A. 306/198 1899).

Derselbe Versuch mit 50 g Äther und achttägiger Einwirkung des Al Hg lieferte 0,8 g vom Smp. 209 °/10 zurück.

Das erwartete Dihydroanthracen hätte den Smp. 108,5 ° haben sollen.

αα ββ-Tetraphenyläthylen.[1])

0,5 g aus Benzol umkrystallisiertes Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_2C = C(C_6H_5)_2$ Smp. 218°/9 (unkorr.); (statt 221 °), in 100 g Äther vollständig gelöst, blieb mit 50 g Al Hg und etwas Wasser vier Tage stehen. Der Rückstand nach Abdampfen des Äthers bestand aus 0,4 g unverändertem Tetraphenyläthylen, Smp. 219 ° (unkorr.).

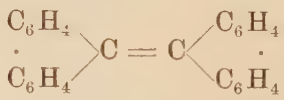
Mischprobe bestätigt die Identität. Im Waschäther fanden sich noch ca. 0,05 g.

Dasselbe Resultat erhielt ich bei einem zweiten Versuch mit 150 g Äther und zehntägigem Stehen.

Das erwartete αα ββ-Tetraphenyläthan[2]) hätte den Schmelzpunkt 209 ° haben müssen.

Reduktion von Dibiphenylenäthylen[3]) durch Al Hg.

1 g (rotes) Dibiphenylenäthylen



in 100 g Äther gelöst, blieb mit 10 g Al Hg und etwas Wasser ca. 15 h stehen. Schon nach wenigen Minuten ist deutlich Beginn der Entfärbung zu erkennen.

Aus der farblosen Lösung erhält man nach Abdampfen des Äthers 0,5 g weisse, beziehungsweise farblose Krystalle, Smp. 238/9 °, aus einer Mischung von Benzol und Alkohol um-

[1]) Behr, B. 3/752 (1870). Anschütz, A. 235/222 (1886). Biltz, A. 296/231 (1897).

[2]) Anschütz, A. 235/220 (1886). Biltz, B. 26/1953 (1893).

[3]) De la Harpe und Dorp, B. 8/1049 (1875). Graebe, B. 25/3146 (1896); A. 290/240 (1896); A. 291/1 (1896).

krystallisiert, farblose Nadeln, Smp. 239/40° (unkorr.). Demnach das erwartete Dibiphenylenäthan[1])

Reduktion αβ-ungesättigter Ester.

Reduktion von Benzalmalonester durch Al Hg.

Der Benzalmalonsäurediäthylester $C_6H_5 — CH = C(CO_2CH_5)_2$ wurde nach der Methode von Knövenagel[2]) dargestellt und bei 12 mm Druck zwischen 175 und 180° aufgefangen (unkorr.). (Knövenagel 185—186°.)

5 g Benzalmalonester wurden mit 100 ccm Äther und 20 g Al Hg, sowie etwas Wasser vier Tage sich selbst überlassen.

Der $Al(OH)_3$-Schlamm gibt beim Lösen in HCl kaum Spuren eines Rückstandes.

Das ätherische Filtrat wird nach dem Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert (12 mm). Von 165—175° geht ein farbloses Öl über (ohne Vorlauf).

Der braune Rückstand scheint erst bedeutend höher zu sieden. Obwohl er nach einigen Tagen Krystalle ausschied, wurde er nicht weiter untersucht.

Das farblose Destillat (165—175°, 12 mm), 3 g, erweist sich schon durch seinen Siedepunkt als im wesentlichen aus Benzylmalonester[3]) bestehend, enthält aber noch etwas Benzalmalonester oder sonst eine ungesättigte Substanz, da sodaalkalisches Kaliumpermanganat entfärbt wird.

Zur Identifizierung wurde der Ester verseift.

---

[1]) De la Harpe und Dorp, B. 8/1049 (1875); Graebe und v. Mantz, A. 290/243 (1896); Graebe und Stindt, A. 291/6 (1896); R. Weissgerber, B. 34/1661 (1901).

[2]) Kondensation mit Piperidin B. 31/2590 (1898).

[3]) Benzylmalonester siedet unter gewöhnlichem Druck bei 300°, unter 12 mm bei 169°. Fittig u. Röders, A. 256/92 (1890).

Beim Versetzen mit dem doppelten Volumen kalten methylalkoholischen Kalis (ca. 30 %ig) bleibt die Flüssigkeit erst klar, erstarrt aber nach wenigen Minuten zu einer weissen Krystallmasse des Kaliumsalzes. Nach zweistündigem Stehen wird in wenig Wasser gelöst, mit HCl angesäuert, ausgeäthert, mit $CaCl_2$ getrocknet.

Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein fester Rückstand. Einmal aus Benzol umkrystallisiert, schöne, rein weisse Krystallblättchen, Smp. 114°/6, in Soda gelöst, Permanganat nicht mehr entfärbend. Reine Benzylmalonsäure schmilzt bei 117°.[1])

Ein Kontrollversuch mit Benzalmalonester lieferte als Verseifungsprodukt Benzalmalonsäure in glänzenden, farblosen Krystallen. Schmelzpunkt ca. 190° (statt 195/6)[2]) unter Zersetzung.

Somit entsteht bei der Reduktion von Benzalmalonester mit AlHg thatsächlich Benzylmalonester zu etwa 60%.

Jedenfalls liesse sich derselbe durch Behandeln mit Permanganat ganz rein von ungesättigten Beimengungen erhalten, wie dies beim Dihydrozimmtsäure-Methylester erprobt wurde. (Seite 145.)

Reduktion von Cinnamyliden-Malonsäure-Dimethylester durch AlHg.

Cinnamylidenmalonsäure-Dimethylester, Smp. 67°,[3]) wird von AlHg in Äther bei Gegenwart von Wasser wohl reduziert. Es gelang aber bis jetzt nicht, die Reduktionsprodukte zu isolieren.

Aus dem Aluminiumhydroxyd erhält man beim Lösen in HCl, einen schlecht filtrierbaren organischen Rückstand, der mit Essigäther ausgeschüttelt werden kann; ca. 6% des Ausgangsmaterials, eventuell aus Alkohol umzukrystallisieren.

---

[1]) Conrad, A. 204/175 (1880).
[2]) Claisen u. Crismer, A. 218/136 (1883).
[3]) Liebermann, B. 28/1439 (1895).

Smp. 146/7°. Er erweist sich als ungesättigter Ester, und ist schwer löslich in Äther, Gasolin, leicht in den übrigen organischen Solventien.

Die Analysen stimmen auf keine einfache Formel. Vielleicht ist teilweise CO_2-Abspaltung eingetreten?

Das ätherische Filtrat vom Aluminiumhydroxyd gibt beim Eindampfen ein farbloses Öl (ca. 80—90%), das sich beim mehrtägigem Stehen in der Kälte mit einer dichten Krystallmasse erfüllt.

Filtriert, mit Äther gewaschen, und aus Alkohol umkrystallisiert, trockenes, weisses Krystallpulver bei ca. 105° schmelzend, jedoch nicht ganz ohne Rückstand, der erst gegen 120—130° verschwindet.

Auch das Verhalten gegen Äther deutet darauf hin, dass ein Gemenge von mindestens 2 Körpern (von verschiedener Löslichkeit) vorliegt.

Im ölig gebliebenen Anteil mögen vielleicht Dihydrocinnamylidenmalonester enthalten sein, die auch im Vacuum nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten sind. [1]) Verseifungsversuche lieferten aber nur Schmieren.

Die Untersuchung wurde daher aufgegeben. Immerhin ist sicher, dass das Aluminiumamalgam reduzierend eingewirkt hat.

Die freie Cinnamylidenmalonsäure [2]) wird hingegen durch Al Hg nicht reduziert. [3]) Die anfangs gelbe ätherische Lösung wird entfärbt und durch einen sehr fein verteilten Schlamm getrübt. Dies ist aber offenbar der Bildung eines unlöslichen Aluminiumsalzes zuzuschreiben, da der Äther beim Eindampfen kaum einen Rückstand hinterlässt, andererseits die Behandlung des grauen Aluminiumhydroxydschlammes mit H Cl grosse Mengen unlöslicher gelber Flocken ergibt, die sich als unveränderte Säure erweisen. Aus Alkohol umkrystallisiert Smp. 203° (unkorr.; statt 206°).

Mischprobe bestätigt die Identität.

---

[1]) Thiele u. Meisenheimer, A. 306/259 (1899).

[2]) Liebermann, B. 28/1439 (1895).

[3]) Vgl. S. 55.

Reduktion von Zimmtsäure-Methylester durch AlHg.

Vgl. S. 54.

Die Darstellung des Zimmtsäure-Methylesters geschah auf folgende Weise:

200 g rohe technische Zimmtsäure werden mit 400 g Methylalkohol und 20 g konzentrierter Schwefelsäure 6 h auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, und dann der Alkohol mit Hilfe einer schwachen Luftpumpe abdestilliert. Das zurückbleibende braune Öl erstarrt, mit Sodalösung übergossen, über Nacht in der Winterkälte zu einer festen Masse, die mit Wasser gewaschen, dann in etwas Äther gelöst und mit $CaCl_2$ getrocknet wird. Nach dem Abdampfen des Äthers wird aus einer tubulierten Retorte mit langem Luftkühlrohr destilliert. Bis 60° Vorlauf. (Äther, Alkohol.) Dann steigt das Thermometer rapid auf ca. 235°. Die ganze Menge geht zwischen 235 und 255° über (170—190 g), beim Erkalten erstarrend. Um die Krystalle von anhaftendem gelblichem Öl zu befreien, werden sie auf Thon abgepresst, wodurch man sie, allerdings unter Verlust, rein weiss und trocken erhält. (Ca. 115—120 g.) Smp. 35/6°.[1])

Nach zahlreichen Versuchen hat sich zur Reduktion des Zimmtsäure-Methylesters mit AlHg folgendes Verfahren am geeignetsten gezeigt.

100 g Ester werden in 5 Erlenmeyer-Kolben à 1 l in Portionen zu 20 g, mit je 40 g Aluminiumamalgam und 300 ccm Äther versetzt. Schon durch die Feuchtigkeit des Äthers tritt Wasserstoffentwicklung ein.

In jedes Gefäss werden nach und nach 40 g Wasser gegeben, und zwar 10 g-weise in halbtägigen Zwischenräumen, etwa morgens und abends, so dass im ganzen, während zweier Tage, 200 g Wasser zur Anwendung gelangen.

---

[1]) Nach Weger, A. 221/74 (1883). Siedepunkt 259,6°, Schmelzpunkt 36°. Nach Anschütz, B. 11/1220 (1878). Siedepunkt 263°, Schmelzpunkt 33,4°.

Unter diesen Umständen tritt keine merkliche Temperaturerhöhung ein. Sollte dies doch einmal der Fall sein, so wird durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt.

Man lässt, mit aufgesetzten Kapillaren verschlossen, im ganzen 4—6 Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen, und verarbeitet dann alles auf einmal. Das Aluminiumhydroxyd wird auf eine Nutsche gebracht, der Äther abgesaugt. Das metallische Aluminium bleibt in den Kolben. Man spült mit Äther nach.

Behandlung der ätherischen Lösung.

Nach dem Abdampfen des Äthers wird bei gewöhnlichem Druck mit Luftkühlrohr, am besten aus einer tubulierten Retorte destilliert, auch wenn sich aus dem fast farblosen Öl (ca. 70 bis 80 g) feine Kryställchen in scheinbar grösserer Menge abscheiden.

Als Vorlauf erscheint nur Äther. Das Thermometer steigt sofort auf 225°. Zwischen 225 und 245° destilliert farbloser Dihydrozimmtsäure-Methylester (55 g), [der bei Wiederholung der Destillation unter Zurücklassung eines minimalen Rückstandes scharf zwischen 225 und 226° übergeht.]

Man erhitzt nicht höher als auf 245°. Der gelbe bis braune Rückstand erstarrt beim Erkalten. Er wird mit (100—200 ccm) Äther digeriert, wobei sich die Hauptmenge löst, und ein weisses Krystallpulver zurückbleibt, aus Essigäther umkrystallisiert, ca. 3 g, Smp. 175°. Bimolekularer Monohydrozimmtsäure-Ester, = βγ-Diphenyladipinsäure-Dimethylester.

Das gelbe ätherische Filtrat wird auf dem siedenden Wasserbad eingedampft, am bequemsten in flacher Schale (ohne Flamme); der schmierige Rückstand durch starkes Abkühlen und Reiben nach dem Übergiessen mit wenig Alkohol zur Krystallisation gebracht. Aus der Mutterlauge fällt beim Stehen noch eine kleine Menge aus. — Ausbeute, an Rohprodukt schwankend, ca. 6—8 g.

In der doppelten Gewichtsmenge heissem Ligroin gelöst, mit dem sechsfachen Gewicht an Gasolin gefällt, ca. 4—5 g farblose Krystalle, meist völlig rein. Smp. 73°. Isomerer (bimolekularer) Monohydrozimmtsäure-Methylester.

Behandlung des Aluminiumhydroxyds.

Das Aluminiumhydroxyd wird ätherfeucht mit wenig Wasser angerührt und in konzentrierter Salzsäure gelöst, der Rückstand nach dem Erkalten durch Coliertuch filtriert und aus Essigäther umkrystallisiert, ca. 5 g farblose Krystalle, Smp. 175°, identisch mit dem bei der Destillation erhaltenen βγ-Diphenyladipinsäuremethylester.

Eine weitere, ganz geringe Menge desselben Körpers erhält man durch Ausschütteln der trüben Aluminiumlösung und Auskochen des metallischen Aluminiums mit Essigäther.

100 g Zimmtsäure-Methylester geben demnach

ca. 55 g fast reinen Dihydrozimmtsäuremethylester, roh, Siedepunkt 225—245° . . . . . siehe S. 145

ca. 8—9 g analysenreinen βγ-Diphenyladipinsäure-Methylester, Smp. 175° . . . . . siehe S. 146

ca. 4—5 g eines reinen, mit letzterem isomeren Esters, Smp. 73° . . . . . siehe S. 154.

Die fehlenden 30% sind den Verlusten beim Umkrystallisieren, hauptsächlich aber dem Verschmieren des Destillationsrückstandes zur Last zu legen.

Für den Verlauf der Reaktion ist die Konzentration von wesentlichem Einfluss, vielleicht schon wegen der event. eintretenden Temperaturerhöhung. Wendet man etwa nur die Hälfte des oben angegebenen Äthers an, so gerät derselbe durch die Reaktionstemperatur ins Sieden. Bei hoher Konzentration waren sämtliche Ausbeuten schlecht.

Dihydrozimmtsäure-Methylester.

$C_6H_5 — CH_2 — CH_2 — CO \cdot OCH_3$.

Der auf anderem Wege längst dargestellte Dihydrozimmtsäure-Methylester entsteht bei der Reduktion von Zimmtsäuremethylester mit AlHg (siehe S. 142 ff.) zu etwa 55—60% und wird bei der Destillation des ätherlöslichen Anteils als zwischen 225—245° siedende Fraktion erhalten. Ein zweites Mal destilliert, geht er wasserhell, scharf bei 225/226° (unkorr.) = 230/231° (korr.) über. Im Rückstand bleiben geringe Mengen der bimolekularen Ester. Der Siedepunkt wird von Weger[1]) zu 236,6° angegeben. Zimmtsäuremethylester siedet bei 259,6°, also viel höher[2]). Das Rohprodukt entfärbt sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung, was auf eine Verunreinigung durch Zimmtester schliessen lässt.

Zur sicheren Befreiung von demselben wurden 6,5 g Rohprodukt (aufgefangen von 225—235°) in 100 g Sprit gelöst, mit Soda und viel konzentrierter $KMnO_4$-Lösung, ohne irgendwelche Vorsichtsmassregeln, so lange unter Turbinieren oxydiert, bis die rote Farbe des Permanganats bestehen blieb. Die alkalische Flüssigkeit wurde zweimal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Öl ging, nachdem bei ca. 80° einige Tropfen Äther und Alkohol entfernt waren, scharf bei 225/7° innerhalb höchstens 2° vollständig über. 5 g wasserklarer Dihydrozimmtsäure-Methylester, welcher soda-alkalisches $KMnO_4$ nicht mehr entfärbt.

0,1506 g Substanz gaben 0,4043 g CO_2 und 0,1003 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$		Gefunden
C	73,17	73,22%
H	7,31	7,40%

Zur Sicherheit wurde der Ester noch verseift, durch Erwärmung mit dem dreifachen Volumen 30%igem methylalko-

[1]) A. 221/77 (1883).
[2]) A. 221/74 (1883).

holischem Kali. Das (noch in der Hitze ausgeschiedene) K-Salz wurde in wenig Wasser gelöst, mit konzentrierter HCl angesäuert. Es fällt ein farbloses Öl, beim Abkühlen und Reiben sofort erstarrend. Mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet, 1,8 g. Smp. 46/8°. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, auf Thon in Exsiccator getrocknet, feine farblose Nädelchen, 0,5 g, Smp. 48/9°, Dihydrozimmtsäure. (Smp. nach Weger[1]) 48,7°). Die Säure entfärbt, in Soda gelöst, $KMnO_4$ nicht.

Zur Kontrolle wurde der als Ausgangsmaterial verwendete Zimmtester verseift, welcher, ganz entsprechend behandelt, Zimmtsäure lieferte. Smp. 130° (statt 133°).

βγ-Diphenyladipinsäure-Dimethylester. Smp. 175°.

(Bimolekularer Monohydrozimmtsäure-Methylester.)

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 - COOCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 - CH - CH_2 - COOCH_3 \end{array}$$

Wird bei der Reduktion von Zimmtsäure-Methylester durch AlHg als äther-schwerlöslicher Anteil erhalten, einerseits im Destillationsrückstand (über 245°), bequem zu trennen vom leichtlöslichen Isomeren, Smp. 75°, andererseits im Aluminiumschlamm als einziger organischer Rückstand.[2])

Umkrystallisiert aus Essigäther (mit Äther gewaschen), Smp. 175°. Ausbeute ca. 8—9% des angewendeten Zimmtesters. Lebhaft doppelbrechende Nadeln. (Auslöschung bis ca. 45°). Schwerlöslich in Äther, Gasolin, Alkohol, auch in der Hitze. In den übrigen organischen Lösungsmitteln kalt schwer, heiss leicht löslich.

1) 0,1342 g Substanz gaben 0,3605 g CO_2 und 0,0829 g H_2O
2) 0,1342 0,3619 0,0829

[1]) A. 221/77 (1883).

[2]) Entsteht natürlich auch aus der Säure durch Esterifizieren. Siehe S. 149.

I. 0,1855 g erteilten 22,4 g Chloroform (Γ = 36,6) Siedepkts.-Erh. von 0,10°.

II. 0,3650 g erteilten 21,8 g Chloroform (Γ = 36,6) Siedepkts.-Erh. von 0,19°.[1]

	Berechnet für	Gefunden	
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2$	1.	2.
C	73,62	73,27	73,55%
H	6,75	6,86	6,86%
M	326	303	322

Der Ester verhält sich völlig gesättigt gegen $KMnO_4$ und gegen Brom.

Die Konstitution folgt aus der zugehörigen Säure.

βγ-**Diphenyladipinsäure.** Smp. ca. 270°.

(Monohydrozimmtsäure.)

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 - COOH \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5 - CH - CH_2 - COOH \end{array}$$

mit und ohne Krystallalkohol. (1 Molekül.)

Entsteht aus dem Dimethylester (Seite 146) durch Verseifen, am besten nach folgender Vorschrift:

2 g Ester (Smp. 175°) werden mit 20 g methylalkoholischem Kali (30%ig) ¼ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Erst tritt Lösung ein, dann scheidet sich das weisse Kaliumsalz aus. Man löst in 20 ccm Wasser — klar — und fällt mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure. (Feiner, $BaSO_4$ähnlicher Niederschlag).

Mit Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet, bildet er ein weisses Pulver, Smp. ca. 250--270°. Ausbeute fast quantitativ.

Zur Reinigung wird aus 10 Teilen absolutem Alkohol umkrystallisiert,[2] und das 1 Molekül Krystallalkohol enthaltende Produkt[3] zur Entfernung desselben abermals auf 105° erhitzt.

---

[1] Nach Landsberger.

[2] Dann ist das vorhergehende Trocknen überflüssig.

[3] Auch aus verdünntem, 75%igem Alkohol wird Krystallalkohol aufgenommen.

Die Krystallalkohol-haltige Säure bildet kleine, farblose, glasglänzende Prismen mit schiefen, basischen Endflächen und lebhafter Doppelbrechung (Auslöschung von prismatischen Flächen bis ca. 37°). Die alkoholfreie Säure sieht, ihrer Darstellung entsprechend, verwittert aus. Im Schmelzröhrchen ist Entweichen des Alkohols, das sicher stattfindet, nicht zu sehen. Der Schmelzpunkt ist für beide Präparate stets etwa 270° (nicht ganz scharf).

Die Löslichkeitsverhältnisse sind für das alkoholfreie und das alkoholhaltige Produkt die gleichen.

Die Säure ist löslich in Soda, unlöslich in Wasser, dem sie auch in der Hitze saure Reaktion — gegen Lackmus — nicht zu erteilen vermag; leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol oder Eisessig; alkoholische Lösung rötet feuchtes Lackmuspapier. In allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie auch in der Hitze so gut wie unlöslich.

Alkoholfreie Säure:

0,1518 g Substanz gaben 0,4040 g CO_2 und 0,0855 g H_2O

Berechnet für $(C_9H_9O_2)_2$		Gefunden
C	72,48	72,58%
H	6,04	6,26%

Säure mit 1 Molekül Krystall-Alkohol.

0,1793 g Substanz gaben 0,4595 g CO_2 und 0,1119 g H_2O

Berechnet für $(C_9H_9O_2)_2 + C_2H_6O$		Gefunden
C	69,77	69,89%
H	6,98	6,93%

Krystall-Alkohol-Bestimmung.

Lufttrockene Substanz im Toluolbad auf 105° erhitzt.

0,7283 g zeigten nach $1^1/_2{}^h$ 0,0953 g Abnahme,
nach weiteren 2^h 0,0955 g Gesamtabnahme.

Für Übergang von $(C_9H_9O_2)_2 + C_2H_6O$ in $(C_9H_9O_2)_2$
berechnet 13,37% gefunden 13,11% Verlust.

Der Rückstand schmilzt bei ca. 270° und wurde zur Analyse verwendet.

Im Vakuum, über konzentrierter SO_4H_2, verliert die Substanz den Alkohol ziemlich langsam.

Rückverwandlung in den Dimethylester.

0,2 g der Krystallalkohol-haltigen Säure wurden mit 5 g Methylalkohol und 1 Tropfen konzentrierter SO_4H_2 einige Minuten auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Anfangs tritt Lösung, nach kurzer Zeit Ausscheidung eines weissen Niederschlags ein, der in verdünnter Soda unlöslich ist.

Aus Eisessig einmal umkrystallisiert, nicht ganz 0,1 g Smp. 171/2° (statt 175°). Mischprobe bestätigte die Identität mit dem Seite 146 beschriebenen Ester.

Oxydationsversuche

(mit der Säure angestellt).

Alkalische $KMnO_4$-Lösung oxydiert auch beim Kochen nicht. Kochende saure $KMnO_4$-Lösung scheint vollständig zu verbrennen. Übrigens wurde bei diesem Versuch mehr als die doppelte Menge Permanganatlösung gebraucht, die für vollständige Oxydation notwendig wäre.[1]) Es scheint sich also Sauerstoff entwickelt zu haben.

Alkalische oder neutrale K_2CrO_4-Lösung greift nicht an, auch verdünnte saure Bichromatlösung nicht.

Unter Wasserausschluss, in Eisessig gelöst, wird die Säure durch CrO_3 und etwas SO_4H_2 anscheinend völlig verbrannt.

Cerinitrat, das in Ceronitrat übergehend, Alkohol oder Weinsäure sofort oxydiert, greift hier nicht an.

Konzentrierte NO_3H löst beim Kochen schnell, unter Entwicklung roter Dämpfe. Beim Erkalten krystallisiert eine N-haltige Säure aus. (Nicht schmelzbar, bei hoher Temperatur zersetzt.)

---

[1]) Auch wenn man MnO_2 und nicht $MnSO_4$ als Endprodukt in Rechnung zieht.

Brom wird in Eisessiglösung auch beim Kochen nicht entfärbt. Brom in Substanz, greift bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. Erst beim Erwärmen entwickelt sich BrH.

Kalischmelze.

1 g rohe Diphenyladipinsäure, Smp. 270°, wird mit 5 g gepulvertem KOH und 1ccm H_2O im Silbertiegel über kleiner Flamme unter Rühren auf 200—250° erhitzt. Die Masse wird erst fest, dann weich, und bei ca. 300° dünnflüssig. Höher darf nicht erhitzt werden, da sonst Verkohlung eintritt. Die Schmelze färbt sich dunkel, und entwickelt lebhaft ein brennbares Gas (Wasserstoff). Man unterbricht den Versuch, wenn sich der Überzug an den Wänden des Tigels (wohl infolge Oxydationswirkung der Luft) schön violettrot gefärbt hat.

Die braune, nach dem Erkalten feste Masse löst sich klar in heissem Wasser. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine weisse feinflockige Fällung. Aus Wasser zweimal umkrystallisiert, farblose Blättchen, Smp. 118/121°; sie kuppeln nicht mit Diazobenzolsulfosäure und färben sich nicht mit $FeCl_3$. Mischprobe mit Benzoesäure (Smp. 121°) ergibt die Identität mit derselben.

Das saure Filtrat von der Benzoesäure wurde mit Wasserdampf destilliert, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr mit Lackmus reagierten, das Destillat mit einer reinen $Ba(OH)_2$-Lösung schwach alkalisch gemacht, auf dem Wasserbad eingeengt. Unlösliche Ba-Salze waren nur in minimaler Menge vorhanden. Das klare Filtrat von denselben wurde zur Trockene gedampft. Mit konzentrierter SO_4H_2 und Alkohol erhitzt: Geruch nach Benzoesäureester und Fettsäuren; Essigester kaum zu erkennen.

Zum Nachweis der Essigsäure erschien, der anwesenden Benzoesäure wegen, das Silbersalz nicht geeignet. Daher wurde eine Probe des trockenen Baryumsalzgemenges mit As_2O_3 verrieben, auf dem Platinblech und im Reagenzglas erhitzt. Hiebei trat starker, unverkennbarer Geruch nach Kakodyloxyd auf.

Zum Vergleich wurden folgende Versuche angestellt.

Trockenes Na-Acetat wurde mit As_2O_3 erhitzt und lieferte Kakodyloxyd.

Trockenes Ba-Acetat gab die gleiche Reaktion.

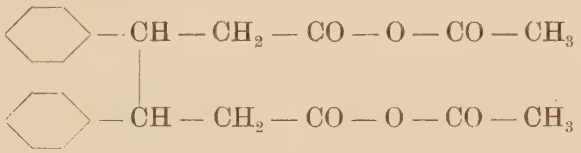
Trockenes Ba-Benzoat dagegen nicht im geringsten.

Als aber unter das Gemisch von Ba-Benzoat und As_2O_3 etwas Na-Acetat verrieben wurde, trat beim Erhitzen sofort Kakodyloxyd auf.

Die Kakodyloxydreaktion wird in ihrer Brauchbarkeit also durch die Gegenwart von Baryum und Benzoësäure nicht beeinträchtigt.

Somit sind als Produkte der Kalischmelze Benzoesäure und Essigsäure nachgewiesen.

βγ-Diphenyladipinsäure-Acetanhydrid.



1 g reine alkoholfreie Säure vom Smp. 270° wurde mit 20 g kfl. nicht frisch destilliertem Acetylchlorid 7 h auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Unter HCl-Entwicklung tritt bald Lösung ein.

Das Acetylchlorid wurde auf dem Wasserbad, mit absteigendem Kühler abdestilliert; der Rückstand in flacher Glasschale, mit einer Filterplatte bedeckt, im Vakuum über Natronkalk verdunstet. Nach ein bis zwei Tagen trocken, wenn auch noch nach Acetylchlorid riechend, 0,9 g grauweisses Pulver.

Reinigung geschieht durch Lösen in wenig Chloroform unter Erwärmen, und Fällen mit dem dreifachen Volumen Gasolin. Schweres, weisses Krystallpulver, 0,6 g (aus der Mutterlauge ist durch Verdunsten der Rest zu erhalten). Eine Spur Halogen (Acetylchlorid) lässt sich auch durch mehrfache Reinigung kaum entfernen. Das Anhydrid schmilzt bei 100—105°. Hierauf

tritt, auch bei weiterem Erwärmen, wieder Erstarrung ein. Bei ca. 235—40° schmilzt die Substanz abermals, diesmal unter Gelbfärbung.

Auch in feinster Verteilung (durch Lösen und Fällen), in kalter Soda unlöslich, beim Erwärmen langsam gelöst. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Gasolin und in Äther, leichter in (Alkohol) Essigäther, Benzol; leicht schon in kaltem Chloroform. Lässt sich aus heissem Ligroin umkrystallisieren (doch darf man nicht zu lange kochen!). Das ausfallende Produkt zeigt die oben beschriebenen Schmelzerscheinungen.

Die Substanz verliert beim Aufbewahren, namentlich im Vakuum, Essigsäure-Anhydrid, das beim Öffnen der längere Zeit verschlossenen Behälter zu riechen ist. Frisch dargestellt ist sie geruchlos.

Zur Analyse wurde frisch dargestellte Substanz verwendet.

0,1741 g Substanz gaben 0,4407 g CO_2 und 0,0938 g H_2O

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{18}H_{16}O_3$	$C_{18}H_{16}O_3 + C_4H_6O_3$	
C	(77,14)	69,11	69,04 %
H	(5,71)	5,76	5,99 %

Gewichtsverlust beim Erhitzen auf ca. 140° im Xylolbad (Apparat S. 157).

Ein Versuch der bedauerlicherweise mit einem älteren Präparat angestellt wurde, das schon spontan Essigsäure-Anhydrid verloren hatte, ergab eine etwas zu geringe Gewichtsabnahme, nämlich 19,62 %, statt 26,70 %.

Der Rückstand stellt eine schwach bräunliche, körnige Masse dar, auch fein zerieben unlöslich in selbst heissem CO_3Na_2[1]) (bei nicht zu langem Kochen), und sämtlichen organischen Lösungsmitteln ausser siedendem Nitrobenzol. Smp. ca. 225/40°.

[1]) Über die Sodabeständigkeit kohlenstoffreicher Anhydride. Autenrieth, B. 20/2187 (1887), Fittig u. Ott A. 227/62 (1885).

Ein zweiter Versuch mit frischer Substanz ergab einen Gewichtsverlust von nur 13,51%. Eür $^1/_2$ Mol. Essigsäure berechnet sich derselbe zu 13,35%. Die Analyse des Rückstandes stimmte nicht auf das einfache Anhydrid, sondern liess, allerdings nicht ganz scharf, erkennen, dass noch ca. $^1/_2$ Mol. Essigsäure zurückgeblieben war. Weitere Untersuchung ist noch notwendig.

Verhalten des gemischten Anhydrids beim Kochen mit Wasser.

0,1 g des gemischten Anhydrids wurden mit 20 ccm H_2O am Rückflusskühler 2^h zum Kochen erhitzt. Das Anhydrid zerfliesst auf der Oberfläche des Wassers und an den Glaswänden. Nach einiger Zeit erscheint eine feste weisse Ansscheidung. Die vorher neutrale wässrige Flüssigkeit reagiert jetzt stark sauer gegen Lackmus.

Der abfiltrierte reichliche Niederschlag ist in kalter Soda leicht löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, Smp. ca. 270°. Mischprobe mit der Diphenyladipinsäure bestätigte die vermutete Identität.

Da diese Säure wegen ihrer Unlöslichkeit selbst in heissem Wasser Lackmus nicht zu röten vermag — wie festgestellt — musste im sauren Filtrat also noch eine andere Säure vorhanden sein (Essigsäure).

Die mit einigen Tropfen $Ba(OH)_2$-Lösung alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde eingeengt, filtriert und fast zur Trockne eingedampft.

Mit $AgNO_3$ bildete sich ein dicker weisser Niederschlag, in kochendem Wasser grösstenteils löslich, daraus in farblosen Nadeln auskrystallisierend. Charakt. Form des Ag-Acetates. Der wasserunlösliche Rückstand enthält Cl nur in Spuren.

Zu bemerken ist noch, dass bei Anwendung frisch destillierten Acetylchlorids und bei Unterlassung des Abdestillierens mehrmals neben dem chloroformlöslichen gemischten Anhydrid ein in CCl_3H sehr schwer löslicher, in kalter Soda unlöslicher, weisser Körper, vom Smp. ca. 240°, entstand, der sich aber durch Löslichkeit in Aceton und in Alkohol von dem (Seite 152 erwähnten), durch Erhitzen erhaltenen Anhydrid deutlich unterscheidet.

Auch unveränderte Säure wurde des öfteren wieder aufgefunden.

Isomerer Monohydrohydrozimmtsäure-Methylester. Smp. 73°.

(Steroisom. βγ-Diphenyladipinsäure-Dimethylester?)

$(C_{10}H_{11}O_2)_2$.

Entsteht[1]) bei der Reduktion von Zimmtsäuremethylester durch AlHg. Er wird aus dem Destillationsrückstand (über 245°) mit Äther extrahiert, nach dem Abdampfen desselben durch Versetzen mit Alkohol, Abkühlen und Reiben fest erhalten. Umkrystallisiert aus heissem Ligroin, das man während des Abkühlens mit etwas Gasolin verdünnt, Smp. 73°, Ausbeute ca. 4—5% des Zimmtesters.

Farblose, doppelbrechende Prismen. Auslöschungsschiefe beträgt bis 40°. Sehr leicht löslich in allen organischen Solventien, ausser Gasolin. Der Ester verhält sich gegen Br und $KMnO_4$ gesättigt.

0,1380 g Substanz gaben 0,3732 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

0,2042 g erzeugten in 23,7 g Chloroform (I 36,6) Siedepkts.-Erhöhung von 0,105°.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_2)_2$		Gefunden
C	73,62	73,75%
H	6,75	6,52%
M	326	300

[1]) Auch durch Esterifizierung der zugehörigen Säure.

Isomere Monohydrozimmtsäure. Smp. 169/70°.

(Stereoisom. βγ-Diphenyladipinsäure?)

$(C_9H_9O_2)_2$.

2 g Ester werden mit 20 ccm methylalkoholischem Kali ca. $^1/_2{}^h$ am Rückflusskühler gekocht, wobei klare Lösung eintritt. Der Alkohol wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen, eine Spur ungelöster Ester abfiltriert. Das gelöste Kaliumsalz wird mit 200 ccm HCl zersetzt. Vorteilhaft ist es, die flockige, etwas schmierige Fällung nicht abzufiltrieren, sondern das Ganze auf dem Wasserbad zur Trockne zu dampfen, das Gemenge von Säure und NaCl mit Alkohol zu extrahieren und diesen wieder einzudampfen. Der Rückstand wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Er fällt aus konzentrierter Lösung in farblosen, bald erstarrenden Tröpfchen, aus verdünnter sofort krystallinisch. Smp. 169/70°. Ausbeute ziemlich schlecht.

Farblose, lebhaft doppelbrechende Nadeln, Auslöschung bis ca. 43°.

Die wässrige Lösung reagiert sauer gegen Lackmus. Das umkrystallisierte Produkt enthält kein Krystallwasser. Dagegen wird Krystallalkohol scheinbar aufgenommen.

Leicht löslich schon in kaltem Alkohol und Äther. Kaum löslich in Benzol.

0,1034 g Substanz gaben 0,2745 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.

Berechnet für $(C_9H_9O_2)_2$		Gefunden
C	72,48	72,40%
H	6,04	6,05%.

Rückverwandlung in den Methylester.

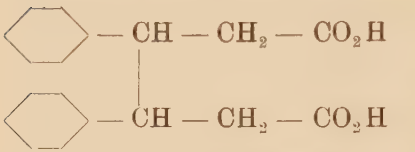
0,1 g Säure mit 2 ccm Methylalkohol und zwei Tropfen konzentrierter SO_4H_2 am Rückflusskühler $3/4^h$ lang gekocht, in Wasser gegossen, mit Soda versetzt, lieferten eine milchige, beim Abkühlen erstarrende Trübung. Aus Ligroin und Gasolin

umkrystallisiert; glänzende Prismen. Smp. 73°. Mischprobe bestätigt die Identität mit dem Ester (v. S. 156).

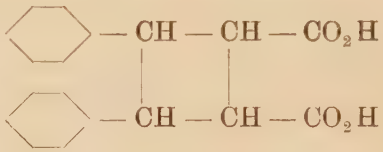
Die isomeren Säuren vom Smp. 169/70° und 270° lassen sich vielleicht in einander überführen, was noch versucht werden soll. Die eine müsste im Falle der Stereoisomerie der Mesoweinsäure, die andere der Traubensäure entsprechen.

Ich möchte noch auf die wohl nur zufällige äussere Ähnlichkeit der zuletzt erwähnten Säuren mit einigen der Truxill-Säuren hinweisen, die um zwei H-Atome reicher sind.

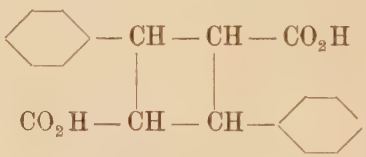
Strukturformeln ohne Berücksichtigung räumlicher Isomerie.



βγ-Diphenyladipinsäure



und



Truxillsäure-Formeln.

βγ-Diphenyladipinsäure.	α-Truxillsäure.[1])
Smp. ca. 270°, schwer löslich.	Smp. 274°, schwer löslich.
Methylester, Smp. 175°.	Methylester, Smp. 174°.
Isomere Säure.	δ-Truxillsäure.[2])
Smp. 169/70°, leicht löslich.	Smp. 174°, leicht löslich.
Methylester, Smp. 73°.	Methylester, Smp. 77°.

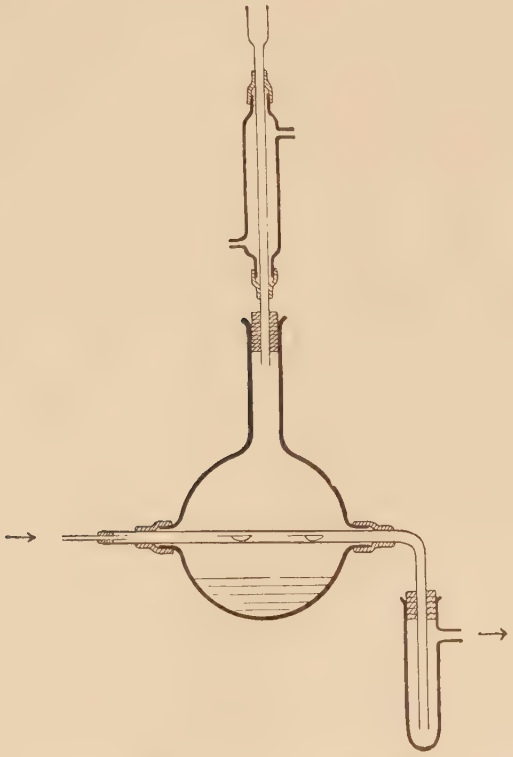
[1]) Liebermann, B. 21/2346 (1888).
[2]) B. 22/2250 (1889).

Anhang.

Apparat zum Erhitzen im Gasstrom bei beliebiger Temperatur.

In einen zweifach tubulierten Rundkolben von etwa 1 Liter Inhalt wird ein weites, einseitig verengtes und umgebogenes Glasrohr eingeführt (und gedichtet), das zur Aufnahme von Schiffchen dient. Der Kolben wird mit einer bei der gewünschten Temperatur siedenden Flüssigkeit beschickt.

Der Apparat gestattet die Anwendung eines beliebigen Gasstromes, bei einseitigem Verschluss lässt sich auch Vakuum herstellen. Das beim Erhitzen abgespaltene Produkt kann man in einer Vorlage auffangen.



Der Apparat erwies sich als gut geeignet zur Bestimmung von Gewichtsverlusten, zumal wenn der Rückstand analysiert werden sollte.